This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

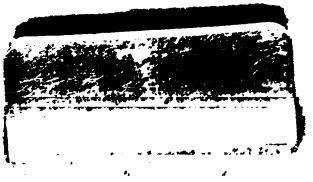
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 100 504

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received April, 1900.
Accession No. 79293. Class No.



VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

DRITTES HEFT

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EIGENSCHAFTEN UND ZUSAMMENSETZUNG

TH

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

VON

J. H. VAN 'T HOFF

DRITTES HEFT

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EIGENSCHAFTEN UND ZUSAMMENSETZUNG

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1900

CD453
H5
V.5

79293

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Reese

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

VORWORT.

Die vorliegende Arbeit über „Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung“ giebt die Vorlesungen wieder, die von mir als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ im Winter- und Sommersemester 1898/99 an der Universität Berlin abgehalten wurden. Sie schliefst sich als drittes und letztes Heft an das erste und zweite über resp. „Chemische Dynamik“ und „Statik“ an, ist jedoch möglichst selbständig gehalten und bringt die Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften zur Konstitution, jedoch mit gewissen Einschränkungen. Einige dieser Beziehungen sind derart scharf und zuverlässig, dafs sie gerade zur Bestimmung der Konstitution dienen; dieselben gehören dann wesentlich in Heft II. Andere haben bis dahin einen so überwiegend empirischen Charakter, dafs sie vorderhand mehr der systematischen Chemie angehören.

Auf dem Gebiet der physikalischen Eigenschaften haben wir uns deshalb auf dasjenige beschränkt, was sich direkt oder indirekt mit den sogenannten Zustandsgleichungen in Zusammenhang bringen läfst.

Handelt es sich dabei auch nicht um eine scharf zuverlässige physikalische Grundlage, wie es in Heft I die Thermodynamik war, und in Heft II die Grenzgesetze für den verdünnten Zustand, so bietet doch dieser Standpunkt einen Einblick in viele annähernde Gesetzmäfsigkeiten.

Bei den Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Konstitution haben wir uns möglichst auf diejenigen Eigenschaften beschränkt, welche sich leicht zahlenmäfsig zum Ausdruck bringen lassen.

Dafs die ersten Hefte dieser Vorlesungen sich bereits französischer und englischer Übersetzung erfreuen, dürfte auch für dieses letzte Heft eine Empfehlung sein.

Es ist mir schliefslich eine angenehme Pflicht, den Herren Dr. W. Meyerhoffer und J. J. van Laar für die Durchsicht und Ausbesserung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Charlottenburg, im Dezember 1899.

J. H. van 't Hoff.

INHALTSVERZEICHNIS DES DRITTEN TEILES.

Seite

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise 1

Dritter Teil.

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Inhalt und Einteilung 3
I. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung 4
§. 1. Raumverhältnisse 5
A. Die colligativen Beziehungen 6
1. Zustandsgleichungen 6
Allgemeines 6
Qualitative Prüfung der Zustandsgleichung 9
Quantitative Prüfung der Zustandsgleichung 11
2. Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung. Konstantes Verhältnis zwischen theoretischem und kritischem Volum 12
3. Übereinstimmende Zustände 15
4. Die gerade Mittellinie 18
5. Volum beim absoluten Nullpunkt 20
6. Das Flüssigkeitsvolum bei niederen Temperaturen 22
B. Die additiven und konstitutiven Beziehungen 24
1. Das Volum beim absoluten Nullpunkt 24
2. Das kritische Volum 25
3. Volum beim Siedepunkt 26
4. Das Volum bei der gewöhnlichen Temperatur 28
5. Der von der Materie eingenommene Raum und die Zwischenräume 30
6. Das Lösungsvolum 32
§. 2. Druckverhältnisse 35
A. Forderungen der Zustandsgleichung 35
B. Empirische Beziehung und Molekulargewicht 37

Seite

§. 3. Temperaturverhältnisse 39
A. Der kritische Koeffizient 39
B. Der Siedepunkt 41
1. Additive Beziehungen 41
a) Gleichheit der Siedepunkte von Isomeren 43
b) Siedepunktssteigung mit der Molekulargröfse 43
c) Gleichen Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen gleiche Siedepunktsdifferenzen 44
d) Verbindungen von mehr oder weniger flüchtigen Elementen 44
e) Molekulargewicht und Siedepunkt 44
2. Konstitutive Einflüsse 45
a) Siedepunktssteigung unter Einfluſs kräftiger Affinitäten 46
Anhäufung von negativen Gruppen oder Atomen . . 46
b) Einfluſs der Molekularsymmetrie 47

§. 4. Kalorische Verhältnisse 48
A. Die latente Dampfwärme 48
B. Die specifische Wärme 51
1. Specifische Wärme der idealen Gase 51
2. Specifische Wärme von Flüssigkeiten 54
3. Differenz der specifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf 56
4. Specifische Wärme der festen Körper 57
α) Die Regel von Dulong und Petit 57
β) Anwendung der specifischen Wärme bei Atomgewichtsbestimmung 59
γ) Additiver Charakter der specifischen Wärme fester Körper (Neumanns Regel) 60
δ) Theoretische Darlegungen 61

§. 5. Kapillarität und Oberflächenspannung 62
A. Beobachtungen 62
B. Molekulargewicht und Oberflächenspannung 64
Die Oberflächenspannung 65
Einfluſs der Temperatur 66
Beziehung zum Molekulargewicht 67
C. Theoretische Beziehungen 68

§. 6. Die optischen Verhältnisse 69
A. Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex 70
B. Einfluſs der Wellenlänge 70
C. Einfluſs der Körperdichte 71
D. Additive Beziehungen 72
E. Die Dielektricitätskonstante 75

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung 78

§. 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, die sie in einfachen binären Verbindungen zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein 79

Seite

A. Der chemische Charakter der wichtigsten Elemente in deren einfachen Verbindungen 80
1. Der positive oder Metall-, der negative oder Metalloidcharakter 80
2. Die Wärmeentwickelung bei einfachen Umwandlungen . . 82
3. Fähigkeit zur Selbstbindung 86
4. Geschwindigkeit der Umwandlungen 87
Zusammenfassung 89
B. Affinitätsäufserungen der Elemente in den komplizierteren Verbindungen 89
1. Additiver Charakter der Bildungswärme 90
2. Konstitution der explosiven Stoffe 94
a) Einfache explosive Stoffe 95
b) Explosive Mischungen 98
Drei Elemente 99
Vier Elemente 100
c) Praktisch angewandte Explosivstoffe 100
α) Feste Mischungen 100
β) Flüssige Mischungen 101
γ) Kompliziertere Verbindungen 102
§. 2. Der durch eintretende Elemente auf andere schon in der Verbindung vorhandene ausgeübte Einfluſs 104
A. Übertragung der Elektroaffinität, resp. des positiven oder negativen Charakters auf die Gruppe, in die das Element eintritt 105
1. Einfluſs von positiven Elementen 105
a) Einfluſs von Wasserstoff 105
α) Der Wasserstoff beeinträchtigt den Säurecharakter . 105
β) Der Wasserstoff erhöht den Basencharakter 108
γ) Beispiele auf anorganischem Gebiete 109
b) Einfluſs von Leichtmetallen, insbesondere Natrium . . 109
α) Beispiele auf organischem Gebiete 109
β) Beispiele auf anorganischem Gebiete 109
γ) Einfluſs der Entfernung 110
c) Einfluſs von Schwermetallen, besonders Silber 110
2. Einfluſs von negativen Elementen 111
a) Einfluſs von Chlor 111
b) Einfluſs von Sauerstoff 112
α) Der Sauerstoff erhöht den Säurecharakter 112
Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Metallbildung . . . 112
β) Der Sauerstoff drückt den Basencharakter herab . . 113
c) Einfluſs von Stickstoff 114
α) Die Cyangruppe 114
β) Die Übertragung des negativen Charakters und die Valenz 116
B. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einfluſs bestimmter Elemente und Gruppen 116

Seite

1. Reaktionsbeschleunigung, welche der Ionenspaltung vorangeht 117
   a) Einfluſs von Sauerstoff 117
      Allmählich beschleunigter Oxydationsgang 117
      Kohlenstoff an andere Elemente gebunden 119
      Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff 120
   b) Einfluſs von Chlor und Stickstoff 121
2. Sterische Einflüsse 122
   a) Einfluſs von Wasserstoff bei der Etherifikation 122
      Die Verseifungsgeschwindigkeit 126
   b) Anderweitige sterische Einflüsse 129

§. 3. Die Entstehung von ganz neuen chemischen Eigenschaften durch gewisse Atomgruppierungen 133

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anhaftet, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, dafs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Aus diesem Grunde schien mir für meine Vorlesungen die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie“ befolgte Behandlungsweise geeignet, die das Ganze in Statik und Dynamik gliedert. Die Statik behandelt den einheitlichen Körper, also die Ansichten über den Bau der Materie, die Molekular- und Atomauffassung, die Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Ich habe weiter eine dritte Abteilung beigefügt, in der die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen werden.

Diese Einteilung habe ich auch bei der Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung getroffen worden. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch den Anschlufs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, scheint sie mehr und mehr berufen zu sein, in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes zu treten. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Erster Teil: Die chemische Dynamik.

Zweiter Teil: Die chemische Statik.

Dritter Teil: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und auch später nur die molekulare Auffassung hinzu kommt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die damit zusammenhängenden verwickelten Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meist noch ganz in Dunkel gehüllte Problem der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Einige Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik von einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt, wenn man berücksichtigt, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik etwas bedenkliches nur für den Chemiker, der nicht physikalisch vorgebildet ist und auch die Hauptzüge seines eigenen Gebietes noch nicht beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall aus entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung.

Dritter Teil.

Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Inhalt und Einteilung. Nachdem im zweiten Heft dieser Arbeit entwickelt wurde, wie sich die Konstitutions- und Konfigurationsformel zum Ausdruck der materiellen Zusammensetzung ausgebildet hat, seien im jetzt vorliegenden dritten Heft die Beziehungen zwischen dieser Zusammensetzung und den Eigenschaften erörtert. Im Grunde genommen handelt hierüber auch Heft 2, denn die Konfigurationsformel ist eine mehr oder weniger gelungene symbolische Darstellung derjenigen Eigenschaften eines Körpers, die zu ihrer Aufstellung dienten. Hierbei ist jedoch zu unterscheiden. Es giebt Eigenschaften, wie die quantitative Zusammensetzung einer Verbindung, die Dichte eines Gases u. s. w., deren Zusammenhang mit der chemischen Formel eine derart sichere ist, dafs einiges in Bezug auf die betreffende Formel sich eben direkt daraus erhalten läfst, als notwendige Konsequenz bei der vorderhand angenommenen atomistischen und molekularen Auffassung. Andererseits dagegen sind Beziehungen vorhanden zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften, die bis jetzt nur einen mehr oder weniger empirischen Wert haben oder, mehr oder weniger theoretisch gestützt, den Keim in sich tragen von Beziehungen, die einmal zur Feststellung der chemischen Formel, Molekulargröfse u. s. w. dienen werden. Um derartige Beziehungen handelt es sich jetzt.

Die Einteilung wird sich danach richten, ob es sich um physikalische oder chemische Eigenschaften handelt:

I. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung;

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

I. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Bei Behandlung der physikalischen Eigenschaften, mit Rücksicht auf deren Beziehung zur Zusammensetzung, ist eine Vorarbeit notwendig, welche hinsichtlich des betrachteten Körpers die betreffende Eigenschaft auf eine oder mehrere konstante Gröfsen zurückführt. Nehmen wir als Beispiel den Aggregatzustand, so ist offenbar der Siedepunkt keine derartige konstante Gröfse. Beim Vergleich von Benzol und Äthylalkohol:

	Siedep. bei 222 mm	Siedep. bei 2256 mm
Benzol	45°	120°
Äthylalkohol	50°	106°

ändert die Siedepunktsdifferenz sogar das Zeichen durch Druckänderung, und bei niederem Druck hat Äthylalkohol, bei höherem umgekehrt Benzol den höheren Siedepunkt.

Vor jeder Beziehung des Siedepunktes zur Zusammensetzung ist also zunächst diejenige zum Druck klarzulegen, und so kommt die betonte Vorarbeit im Allgemeinen darauf hinaus, dafs die Abhängigkeit der betreffenden Eigenschaft von den Umständen festzustellen ist.

Eine derartige Vorarbeit ist bis jetzt nur bis zu einem gewissen Grade in Form sogenannter Zustandsgleichungen durchgeführt und zunächst nur für den amorphen, also gasförmigen und flüssigen Zustand. Beim krystallinischen Körper bringt eben die vorhandene Orientierung ein verwickelndes Moment hinein, das die Lösung des Problems, welche eben auch beim amorphen Körper nur noch sehr unvollständig gegeben wurde, vorderhand verschiebt. Wir wollen uns also auf Gase und Flüssigkeiten beschränken und dabei dann noch auf diejenigen Eigenschaften, welche mit den erwähnten Zustandsgleichungen mehr oder weniger

direkt zusammenhängen. Indem wir diese Gleichungen zur Grundlage wählen, sei betont, dafs es sich hier um physikalische Hülfsbeziehungen von anderer Ordnung als die bis dahin benutzten handelt. In der Dynamik waren es von physikalischer Seite wesentlich die allgemein gültigen zwei Hauptsätze der Thermodynamik; in der Statik wurden dann die Limitgesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro zu Hülfe gezogen, die wenigstens für den unendlich verdünnten Zustand als Gas oder Lösung strenge Gültigkeit beanspruchen. Die Zustandsgleichungen dagegen sind mehr oder weniger rationell begründete Interpolationsformeln, die mit den Thatsachen nur für den Zustand unendlicher Verdünnung streng im Einklang sind und dann auf das frühere zurückführen. Als Folge davon wird auch die Behandlungsweise in Nachstehendem eine principiell verschiedene sein müssen. Während die Hauptsätze der Thermodynamik und die Limitgesetze für unendliche Verdünnung dem thatsächlichen Befunde zur Controle dienen, wird sich jetzt umgekehrt vielfach eine erhaltene Beziehung auf Grund der Thatsachen ändern müssen, jedoch meistens so, dafs davon Wichtiges zurückbleibt, was aus den Thatsachen allein sich nicht so leicht herauslesen liefs. Hieraus geht wiederum als wesentliches Moment hervor, dafs die erhaltenen Beziehungen, dem zum Teil empirischen Charakter zufolge, für Molekulargewichts- und Konstitutionsbestimmung nur Schlüsse erlauben, deren Sicherheit dem im zweiten Heft erwähnten nachsteht.

§. 1. Raumverhältnisse.

Da es bei Behandlung der Raumverhältnisse um die Beziehung zur chemischen Konstitution zu thun ist, wollen wir auch die Einteilung danach richten und zunächst die Beziehungen betrachten, welche sich an die Molekülzahl anknüpfen, colligative, wie Ostwald dieselben nennt, und welche einen Anhalt zur Bestimmung des Molekulargewichts bilden sollen. Hernach kommen dann die additiven, zum Teil konstitutiven Beziehungen, welche mit der Zusammensetzung des Moleküls zusammenhängen.

A. Die colligativen Beziehungen.

1. Zustandsgleichungen.

Allgemeines. Die Voraufgabe, das Feststellen der Beziehung zwischen Eigenschaften und Umständen, hat sich zunächst mit Erfolg auf das Volum gerichtet und bei den verdünnten Gasen bekanntlich alsbald eine befriedigende Lösung gefunden.

Die das Volum (V) ändernden Einflüsse, Druck (P) und Temperatur (T in absoluten Celsiusgraden), sind bekanntlich durch die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac festgelegt, welche ihren Gesamtausdruck in der Beziehung:

$$PV = RT$$

fanden, eine Beziehung, die andererseits ihre theoretische Begründung in der kinetischen Gastheorie hat, wonach der Druck, von Molekülstöfsen herrührend, mit deren Zahl direkt, also dem Volum umgekehrt proportional ist, während zur Erklärung der Druckzunahme mit der Temperatur angenommen wird, dafs die lebendige Kraft der Molekularbewegung der absoluten Temperatur proportional ist.

Die Beziehung zwischen Volumen und Zusammensetzung gestaltet sich nach dieser Voraufgabe überaus einfach und ist in Avogadros Satz enthalten, wonach für molekulare Mengen bei gleichem Druck und Temperatur gleiches Volumen besteht und also R für sämtliche Gase gleich ist, falls davon molekulare Mengen betrachtet werden, was dem früher entwickelten Ausdruck (Heft 2, S. 10):

$$APV = 2T$$

entspricht, worin $A = \frac{1}{423}$, P der Druck in Kilogramm pro Mr^2, V das Volumen eines Kilogrammmoleküls in Mr^3.

Bekanntlich ist diese Beziehung, die sich auch kinetisch begründen läfst, eine so zuverlässige, dafs sie als sicheres Bestimmungsmittel der Molekulargröfse dient und also im zweiten Heft Behandlung fand.

Anders wird es, sobald die Gase vom idealen Verdünnungs-

zustande abweichen. Nehmen wir z. B. das Produkt PV für Äthylen bei 20° und starkem Druck, so ist:

$P =$	31,58 Atm.	84,16 Atm.	398,71 Atm.
$PV =$	0,914	0,399	1,248

Die obige Grundgleichung für ideale Gase ist mit Rücksicht auf derartige Abweichungen zu den sogen. Zustandsgleichungen umgestaltet. Keine davon ist streng rationell begründet und in befriedigender Übereinstimmung mit den Thatsachen, sonst wäre die Möglichkeit gegeben, auch bei Flüssigkeiten einen sicheren Einblick in die Molekulargewichtsverhältnisse zu bekommen. Jedoch lassen sich an Hand dieser Zustandsgleichungen colligative Beziehungen aufweisen, die einen Anhalt für die Molekulargewichtsbestimmung bieten und demnach hier vorzuführen sind.

Budde[1]) hat auf das Anbringen einer Korrektion für das Volum der Gasmoleküle hingewiesen und statt des Gesamtvolums V eine um eine Konstante b kleinere Gröfse angesetzt:

$$P\,(V - b) = RT.$$

Van der Waals[2]) hat auf das ebenfalls Notwendige der Berücksichtigung der Molekularattraktion hingewiesen, wodurch der Druck nach aussen P vermindert wird. Indem er diese Attraktion in erster Annäherung dem Quadrat des Volums umgekehrt proportional annimmt, entsteht:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Clausius[3]) wies dann auf das Unzulässige der Annahme hin, dafs diese Anziehung nur vom Volum abhänge, und schlug zunächst vor:

$$\left\{P + \frac{a}{T\,(V+\beta)^2}\right\}(V - b) = RT,$$

während sich später ergab, dafs nur eine compliziertere Formel[4]) den Thatsachen entspricht, statt deren Sarrau[5]), Batelli[6]) und Jäger[7]) wieder andere in Vorschlag brachten.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 9, 30. — [2]) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2. Aufl. — [3]) Wied. Ann. (2) 9, 337. — [4]) l. c. (2) 14, 279. — [5]) Zeitschr. f. physik. Ch. 12, 280. — [6]) Memorie di Torino, 1893, p. 27. — [7]) Wiener Akad. Ber. 1892, S. 1675. — Siehe auch S. 35.

Van der Waals [1]) sucht diesem Umstande Rechnung zu tragen durch den Ausdruck:

$$\left(P + \frac{a e^{1 - \frac{T}{T_k}}}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Dann aber zeigt sich auch b nur in erster Annäherung konstant und ist zu ersetzen durch [2]):

$$b\left(1 + \alpha \frac{b}{V} - \beta \frac{b^2}{V^2} + \gamma \frac{b^3}{V^3} - \text{u. s. w.}\right)$$

worin:

$$\alpha = \frac{17}{32} \qquad \beta = 0{,}0958\ ^{3}),$$

während neulich von Amagat [4]), Rose-Innes [5]) und Lewis [6]) wieder andere Vorschläge gemacht sind.

Keine dieser Gleichungen beansprucht der Ausdruck eines Naturgesetzes zu sein; bei der Ableitung wurden immer vereinfachende Annahmen gemacht, und vollständige Übereinstimmung mit den Thatsachen ist bei keiner nachgewiesen. Bei dieser Sachlage empfiehlt es sich, diejenige Form zu wählen, für welche das Verhältnifs zwischen Leitfähigkeit und Einfachheit vorderhand am günstigsten liegt.

Am geeignetsten erscheint dann die Gleichung:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Derselben entsprechen das qualitative Verhalten, der Gaszustand, die kritischen Erscheinungen, die Flüssigkeitsbildung; nur der feste Aggregatzustand ist in der Beziehung nicht enthalten, was wohl in der bei der Ableitung, unter Annahme kugelförmiger Moleküle, nicht berücksichtigten Möglichkeit einer Molekularorientierung seine Ursache hat. Quantitativ entspricht die Beziehung den Thatsachen nicht, giebt aber öfters wichtige Andeutungen, die dann durch den Versuch zu empirischen Regeln ergänzt werden.

[1]) van Laar, „Die Thermodynamik in der Chemie" 1893, 50; Zeitschrift für physikalische Chemie 11, 433. — [2]) van der Waals, Verslagen Kon. Akademie, Amsterdam, 1898. — [3]) van Laar, Archives Teyler, 1899. — [4]) Compt. rend. 1894, p. 566. — [5]) Phil. Mag. 1899, p. 367. — [6]) Amer. Acad. of Sc. 1899. Siehe auch O. E. Meyer, „Die kinetische Theorie der Gase" 1899. Thiessen, „Zustandsgleichungen". Wied. Ann. 1898.

Qualitative Prüfung der Zustandsgleichung. Beginnen wir mit der qualitativen Prüfung, so ist in erster Linie zu berücksichtigen, dafs bei grofsen Werten von V die ursprüngliche einfache Formel:

$$PV = RT$$

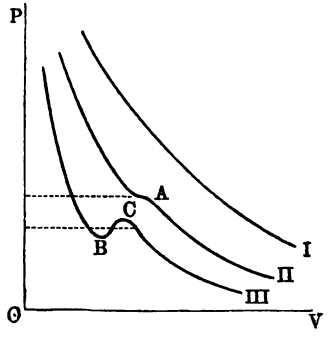
wieder erhalten wird, indem b gegen V und $\frac{a}{V^2}$ gegen P verschwindet. Wir können hinzufügen, dafs diese Bedingung an jede Zustandsgleichung zu stellen ist; für dieselbe ist also die allgemeine Formel:

$$PV - RT = F$$

notwendig, wo F eine Funktion ist, die für unendlich grofse V-Werte gleich Null wird.

Tragen wir die der obigen Gleichung entsprechenden P- und V-Werte für gegebene Temperaturen, also die sogen. Isothermen graphisch ein, P nach oben, V nach rechts in Fig. 1, so hat man also rechts für jede Temperatur Kurvenstücke von hyperbolischer Form.

Fig. 1.



Berücksichtigen wir zur weiteren Orientierung [1]):

$$\frac{dP}{dV}$$

bei konstanter Temperatur, also:

$$\frac{dP}{dV} = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}.$$

Bei grofsen Werten von T entspricht dies immer einem negativen $\frac{dP}{dV}$-Wert, also einer Kurve, etwa wie I.

Weiter ist für kleine Werte von V, wobei $V - b$ sich 0 nähert, $\frac{dP}{dV}$ ebenfalls negativ, also auch das linke Stück von Isotherme II und III läuft wie I.

Sobald aber: $\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} = 0$

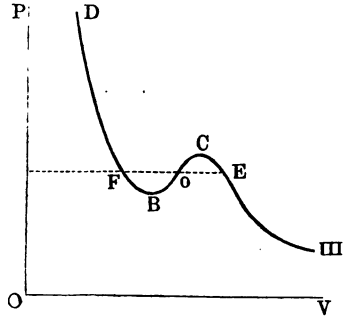
[1]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 1898.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

wird, tritt irgendwo auf der Isotherme II in A, durch das Nullwerden von $\frac{dP}{dV}$, eine horizontale Tangente auf, und ist die Temperatur noch tiefer, so sind positive Werte von $\frac{dP}{dV}$ notwendig, und die Kurve III hat irgendwo eine Biegung rechts nach aufwärts, etwa BC.

Physikalisch entspricht diese Isotherme III der möglichen Existenz von drei Volumen (F, o und E in Fig. 2) bei einem Druck. Von diesen drei ist jedoch o instabil, da hier bei zunehmendem Druck eine Volumvergrößerung, also ein noch weiter ansteigender Druck erfolgen würde, und so bleiben nur zwei Möglichkeiten übrig, die dem Flüssigkeitsvolum F und dem Dampfvolum E entsprechen, und die empirische Kurve wird zu DFE statt $DFBoCE$, indem bei E Kondensation erfolgt und jetzt bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dampf und Flüssigkeit, unter Zunahme der Menge der letzteren und bei konstantem Druck, das Volum sich verkleinert und schließlich in F nur Flüssigkeit vorhanden ist, wo dann der Druck wieder zu steigen anfängt.

Fig. 2.



Kurve I (Fig. 1) entspricht also der kontinuierlichen Zusammenpressung ohne teilweise Kondensation, Kurve II der Grenztemperatur, wo bei A durch kleine Temperaturabnahme Trennung von Flüssigkeit und Dampf auf Kurve III erfolgt, also der sogen. kritischen Temperatur.

Wir können hinzufügen, daſs die Lage von EF durch einen bei konstanter Temperatur durchführbaren umkehrbaren Kreisprozeſs entlang den Linien $CoBFoEC$ gegeben ist. Da ohne Temperaturfall keine Arbeit gebildet oder verbraucht werden kann, muſs der Inhalt von CEo gleich demjenigen von BFo sein.

In Bezug auf die Zustandsgleichung im allgemeinen läſst sich aussagen, daſs die betonte qualitative Übereinstimmung mit

den Thatsachen damit zusammenhängt, dafs die betreffende Gleichung dritten Grades ist in Bezug auf V und demnach Gleichungen ersten und zweiten Grades in Bezug auf V, wie diejenige von Budde, S. 7, als Zustandsgleichungen ausgeschlossen sind.

Quantitative Prüfung der Zustandsgleichung. Die quantitative Prüfung ist in zwei Richtungen durchzuführen, zunächst zur Beurteilung, in wieweit die Konstanten a und b den Abweichungen von Boyles Satz Rechnung tragen, dann in wiefern aus diesen Werten von a und b die kritischen Daten sich ermitteln lassen. Ersteres zu beurteilen, erlaubt die nachstehende, auf Äthylen bei 20° sich beziehende Tabelle, nach der Gleichung[1]):

$$\left(P + \frac{0{,}00786}{V^2}\right)(V - 0{,}0024) = 0{,}0037\ (272{,}5 + t).$$

	1000 PV			1000 PV	
P	beob.	ber.	P	beob.	ber.
31,58	914	895	133,26	520	520
45,8	781	782	176,01	643	642
59,38	522	624	233,58	807	805
72,86	416	387	282,21	941	940
84,16	399	392	329,14	1067	1067
94,53	413	413	398,71	1248	1240
110,47	456	456			

Hierin ist der Atmosphärendruck als Einheit für P gewählt und für V das Volum, welches die betreffende Äthylenmenge bei 0° und 1 Atmosphäre einnimmt.

Berechnen wir jetzt die Bedingungen für den kritischen Zustand, also Temperatur, Druck und Volum bei A in Fig. 1, die sogen. kritischen Daten T_k, P_k und V_k, indem die Grundgleichung in allgemeiner Form umgestaltet wird zu:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0.$$

Bei Temperaturen unterhalb A sind drei Wurzeln möglich:

$$V = V_1 \qquad V = V_2 \qquad V = V_3$$

und die Gleichung entspricht:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0.$$

Bei A werden diese Wurzeln gleich:

[1]) Baynes, Nature 22, 186.

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_k,$$

und die Gleichung entspricht:

$$(V - V_k)^3 = V^3 - 3V_k\ V^2 + 3V_k^2\ V - V_k^3 = 0,$$

somit:

$$b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k \text{ (1)} \qquad \frac{a}{P_k} = 3V^2_k \text{ (2)} \qquad \frac{ab}{P_k} = V^3_k \text{ (3)},$$

also:

$$V_k = 3b \text{ aus (2) und (3)},$$

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \text{ aus (2)},$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \text{ aus (1)}.$$

Wir finden demnach für Äthylen:

$$T_k = \frac{8 . 0{,}00786}{27 . 0{,}0024 . 0{,}0037} = 262^0 \text{ absolut, d. i. } -11^0 \text{ C. (gefunden}$$

282^0 absolut, d. i. 9^0 C. [1]).

$$P_k = \frac{0{,}00786}{27 . 0{,}0024^2} = 50{,}5 \text{ (gefunden } 51 \text{ [1])}.$$

$$V_k = 0{,}0072 \text{ (gefunden } 0{,}006 \text{ [1])}.$$

Während also das qualitative Verhalten der Gase bei Kondensation bis zur kritischen Temperatur und Flüssigkeitsbildung mit der Gleichung ziemlich in Einklang steht, lassen die quantitativen Daten in Bezug auf kritische Temperatur sich bis zu einem gewissen Grade in Einklang bringen mit den aus der Abweichung vom Boyle und Gay-Lussacschen Satz bestimmten Werten von a und b.

2. Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung. Konstantes Verhältnis zwischen theoretischem und kritischem Volum [2]).

Die Einführung von Avogadros Satz in die Zustandsgleichung geschieht am einfachsten dadurch, dafs man molekulare Mengen der betreffenden Körper betrachtet. Wie in der Limit-Gleichung:

$$PV - RT = 0$$

---

[1]) Landolt-Börnstein, S. 84. — [2]) Chem. Centr.-Bl. 1898, **11**, 1073.

wird dann auch in den Zustandsgleichungen:

$$PV - RT = F$$

das R für sämtliche Körper gleich und zwar demjenigen gleich, welches sich aus der Limitgleichung ergiebt.

In der speciell gewählten Zustandsgleichung, wonach entsprechend S. 12.

$$b + \frac{RT_k}{P_k} = 3V_k \qquad \frac{a}{P_k} = 3V_k^2 \text{ und } \frac{ab}{P_k} = V_k^3,$$

lassen sich nun a und b eliminieren, und es entsteht:

$$\frac{RT_k}{P_k} = 3V_k - b = 3V_k - {}^1/_3 V_k = {}^8/_3 V_k$$

oder

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = {}^3/_8 R,$$

wonach also $\frac{P_k V_k}{T_k}$ ein konstanter, aus den Gaslimitgesetzen berechenbarer Wert ist. Folgende Tabelle ergiebt das Resultat der Rechnung:

Substanz	$T_k - 273$	P_k in Atm.	V_k	$\frac{P_k V_k}{T_k}$
Äther	194	35,6	301	22,4
Äthylacetat	250	39,7	294	22,3
Äthylbutyrat	293	30,2	421	22,5
Äthylenchlorid	288	53	220	20,7
Äthylformiat	233	49,2	285	22,8
Äthylidenchlorid	250	50	236	22,6
Äthylisobutyrat	280	30,1	422	22,9
Äthylpropionat	272	34,6	357	22,7
Alkohol	243	63	168	20,4
Amylformiat	303	34,1	412	24,4
Benzol	289	47,9	256	21,8
Chlorbenzol	361	44,7	307	27,6
Chlorwasserstoff	52	86	60	22,6
Fluorbenzol	289	44,6	271	21,6
Isobutylacetat	288	31,4	413	23,1
Kohlensäure	31	77	98	24,8
Sauerstoff	−118	50	53	17,1
Schwefelkohlenstoff	273	72,9	215	28,7
Stickstoffoxydul	36	73,6	108	25,4
Wasser	364	194,6	87	26,4
Zinnchlorid	319	37	349	21,8

Die betreffenden Werte zeigen sich also ziemlich konstant, im Mittel 22, weichen aber erheblich vom erwarteten $^3/_8 R$ ab, indem z. B. für Sauerstoff bei 0° und 1 Atm.:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{32}{273 \,.\, 0{,}00143} = 82.$$

Statt $\frac{3}{8} = \frac{1}{2{,}7}$ wird also $\frac{22}{82} = \frac{1}{3{,}7}$ gefunden, also etwa der theoretische Wert geteilt durch $\sqrt{2}$.

Diese, also zunächst empirische, von Young und Thomas gegründete Regel läfst sich auch anders ausdrücken. Die Beziehung:

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = \frac{R}{3{,}7}$$

sagt aus, dafs das kritische Volum gleich $^1/_{3,7}$ des aus der gewöhnlichen Gasgleichung berechneten Volums ist oder dafs die kritische Dichte D_k die 3,7fache theoretische Dichte ist.

Gleichzeitig ist hiermit der Zustandsgleichung eine dritte Bedingung gestellt und wenigstens ein Anhaltspunkt zur Beurteilung des Molekulargewichts bei den kritischen Umständen gewonnen. Die Anwendung findet wie bei den Gasen statt.

Bestimmen wir z. B. das Molekulargewicht (M) von Chlorkohlenstoff und Essigsäure beim kritischen Zustand, so sind:

	D_k	P_k	T_k
CCl_4	0,556	44,9	273 + 283
$C_2H_4O_2$	0,407	57,1	273 + 322

also, indem:

$$V_k = \frac{M}{D_k},$$

wird die Grundgleichung:

$$\frac{M P_k}{D_k T_k} = 22.$$

Für Chlorkohlenstoff:

$$M = \frac{22 \,.\, 0{,}556 \,.\, 556}{44{,}9} = 151 \quad (CCl_4 = 154);$$

für Essigsäure:

$$M = \frac{22 \,.\, 0{,}407 \,.\, 595}{57{,}1} = 93 \quad (C_2H_4O_2 = 60).$$

Während also Chlorkohlenstoff sich normal verhält, weist das Resultat für Essigsäure darauf hin, dafs es bei den kritischen

Umständen zum Teil doppelmolekular ist, wie auch aus der Dampfdichte und der Untersuchung von Lösungen in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, mit Notwendigkeit hervorgeht.

3. Uebereinstimmende Zustände.

Werden in der Zustandsgleichung:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Druck, Volum und Temperatur in den betreffenden kritischen Werten als Einheit ausgedrückt, also:

$$P = \alpha P_k \qquad V = \beta V_k \qquad T = \gamma T_k$$

und dann a, b und R eliminiert, indem nach S. 12:

$$\frac{a}{P_k} = 3 V_k^2, \text{ also } a = 3 V_k^2 P_k,$$

$$V_k = 3b, \text{ also } b = {}^1/_3 V_k,$$

$$T_k = \frac{8a}{27 bR}, \text{ also } R = \frac{8a}{27 b T_k} = \frac{8 V_k P_k}{3 T_k},$$

so entsteht:

$$\left(\alpha P_k + \frac{3 P_k}{\beta^2}\right)\left(\beta V_k - \frac{V_k}{3}\right) = \frac{8 \gamma V_k P_k}{3},$$

oder:

$$\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\gamma.$$

Bei Prüfung dieser sogen. reducierten Zustandsgleichung an den Thatsachen stellt sich heraus, dafs dieselbe zwar dem Verhalten eines bestimmten Körpers nicht entspricht[1]), aber sehr geeignet ist, das übereinstimmende Verhalten verschiedener Körper hervortreten zu lassen.

Ersteres zeigt sich, falls:

$$\frac{\left(\alpha + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1)}{\gamma} = F$$

aus den Daten für einen der bestuntersuchten Körper, das Fluorbenzol, berechnet wird:

[1]) Riecke, Gött. Nachr. 1894.

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\alpha = \frac{P}{P_k}$	$\beta_1 = \frac{V}{V_k}$ (Flüssigkeit)	F_1	$\beta_2 = \frac{V}{V_k}$ (Dampf)	F_2
1	1	1	8	1	8
0,929	0,589	0,536	6,6	3,73	9,7
0,823	0,236	0,448	6,3	10,6	9,8
0,733	0,088	0,407	5,5	28,4	10,7
0,7	0,055	0,396	5,2	44	10,6
0,656	0,029	0,381	3,6	81,4	10,7
0,605	0,012	0,366	3,6	167	9,9
0,487	0,006	0,338	0,8	500	18,5

Während also F konstant gleich 8 sein sollte, wechseln die Werte stark ab, sind zu niedrig für das Flüssigkeitsvolum F_1, zu hoch für das Dampfvolum F_2.

Beim Vergleich jedoch von Körper zu Körper zeigen sich auffallende Beziehungen, welche damit zusammenhängen, dafs eine noch in Aussicht stehende reducierte Zustandsgleichung das Verhalten sämtlicher Körper durch eine einzige Isotherme für jeden Wert von γ wiedergiebt. Auf das Volum bezogen, kommt das darauf hinaus, dafs bei gleichen Bruchteilen der kritischen Temperatur das Flüssigkeitsvolum gleichen Bruchteilen des kritischen Volums entspricht und das Dampfvolum gleichen Multipla desselben, während das Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Dampfvolum oder Dichte eine für jeden Wert von γ konstante Gröfse hat.

Zur Bestätigung wollen wir diese Regel anwenden und die Dichte von z. B. Hexan berechnen als Flüssigkeit und als gesättigter Dampf bei einer gegebenen Temperatur, etwa 82°. Da die kritische Temperatur 235° entspricht, ist die in Rede stehende davon der Bruchteil $\gamma = \frac{273 + 82}{273 + 235} = 0{,}7$. Wir entnehmen dann aus der obigen Tabelle für Fluorbenzol, dafs bei diesem Bruchteil der kritischen Temperatur das Flüssigkeitsvolum (β_1) 0,396 des kritischen Volums ist, und das Dampfvolum (β_2) 44 Mal dasselbe. Da die kritische Dichte des Hexans 0,2343 gefunden wurde, ist diejenige von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei 82°:

$$\frac{0{,}2343}{0{,}396} = 0{,}592 \text{ und } \frac{0.2343}{44} = 0{,}0053;$$

es wurde thatsächlich gefunden:

0,599 und 0,005.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Verfolgen wir jetzt, in wieweit das betreffende Verhalten Anhaltspunkte zur Beurteilung der Molekulargröfse ergiebt. Auffallende Abweichungen zeigen sich dann bei den Alkoholen. Nehmen wir z. B. Äthylalkohol und vergleichen wir denselben mit Fluorbenzol, indem wir das Volumverhältnis beim kritischen Zustand als Einheit wählen:

	Alkoholvolum : Fluorbenzolvolum	
$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{\beta_1'}{\beta_1''}$ (Flüssigkeit)	$\frac{\beta_2'}{\beta_2''}$ (ges. Dampf)
1	1	1
0,928	0,99	1,23
0,822	0,99	1,74
0,733	0,99	2,39
0,656	—	3,51
0,639	1,01	—

Die zweite Kolumne giebt das auf das kritische Volum bezogene Volum des flüssigen Alkohols, dividiert durch den entsprechenden Quotienten für Fluorbenzol; die dritte Kolumne giebt dasselbe für den gesättigten Dampf. Die Regel von den übereinstimmenden Zuständen verlangt, dafs sämtliche Quotienten gleich eins seien. Dies trifft für die Flüssigkeit sehr nahe zu, für den Dampf keineswegs. Andererseits liegen Gründe dafür vor, dafs die Molekulargröfse, die bei den kritischen Umständen annähernd normal ist, wie aus S. 13 hervorgeht, gerade in der Flüssigkeit bei abnehmender Temperatur sich durch Auftreten von Doppelmolekülen erhöht; die osmotischen Methoden ergeben ja für flüssigen Alkohol, in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gelöst, abnorm hohe Werte (Heft 2, S. 52), was auf entsprechendes für den flüssigen Alkohol selbst bei gewöhnlicher Temperatur schliefsen läfst. Der Dampf des Alkohols aber zeigt auch bei gewöhnlicher Temperatur normale Dichte.

Die auffallende Thatsache, dafs die in der Lösung, nicht im Dampf, vor sich gehende Bildung von Doppelmolekülen gerade im Dampf abnormale Verhältnisse ins Leben ruft, findet ihre Erklärung bei folgender Überlegung: denkt man sich eine Flüssigkeit, etwa Aethylalkohol, in Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf, und nehmen wir an, dafs beide normales Molekulargewicht,

entsprechend C_2H_6O, besitzen und die Dichte in Flüssigkeit und Dampf der Regel der übereinstimmenden Zustände gehorcht. Es verwandele sich nunmehr in der Flüssigkeit ein Teil der einfachen in Doppelmoleküle; das kinetische Gleichgewicht, veranlafst durch gleiches Ein- und Austreten von Molekülen C_2H_6O, wird dann gestört, indem weniger austreten. Dementsprechend müssen auch weniger eintreten, und es mufs also eine teilweise Kondensation des Dampfes stattfinden, wodurch dessen Dichte und Tension abnimmt, das Volum eines bestimmten Gewichts aber entsprechend zunimmt, gerade wie die obigen Zahlen zeigen.

Stellen wir schliefslich die Regel der übereinstimmenden Zustände als weitere Bedingung der Zustandsgleichung, so ist zu bemerken, dafs jede Gleichung, welche ebensoviele Zustandsgröfsen P, V, T als Konstanten a, b, R enthält, also im allgemeinen:

$$f(P, V, T, a, b, R) = 0$$

zum selben Schlufs führt, falls sie die kritischen Umstände in sich schliefst [1]).

4. Die gerade Mittellinie [2]).

Wenn sich nach obigem die Volumverhältnisse der verschiedenen Körper aufeinander zurückführen lassen, betrachten wir nunmehr einen derselben, etwa Fluorbenzol, der als Typus gewählt wird, und finden hierbei, dafs trotz Versagens der reduzierten Zustandsgleichung, eine sehr einfache Beziehung die Volumverhältnisse verknüpft, die allerdings bis dahin rein empirisch dasteht. Es ist die sogen. Regel von der geraden Mittellinie, welche aussagt, dafs die Summe der Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf eine lineare Funktion der Temperatur ist, wie aus folgenden Daten erhellt, wobei als Einheit von Temperatur und Dichte die kritischen Werte gewählt sind:

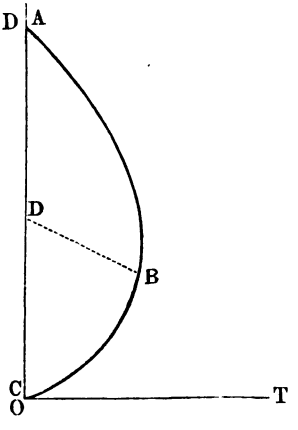
---

[1]) Meslin, Compt. rend. 116, 135. — [2]) Mathias, Journ. de Phys. (3) 2, 1893, 11; (3) 1892.

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{1}{\beta_1} = \frac{V_k}{V}$ (Flüssigkeit)	$\frac{1}{\beta_2} = \frac{V_k}{V}$ (ges. Dampf)	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}\right)}{\Delta\gamma}$
1	1	1	
0,929	1,863	0,266	1,82
0,823	2,231	0,094	1,85
0,733	2,457	0,035	1,86
0,656	2,628	0,012	1,92
0,605	2,73	0,006	1,88
0,487	2,956	0,002	1,88

Die Fig. 3 giebt die obige Beziehung, direkt in Dichte und Temperatur ausgedrückt, wieder; AB bezieht sich auf die Dichte der Flüssigkeit D_{fl}, BC auf diejenige des gesättigten Dampfes D_d, B auf die kritische Dichte D_k; die Mittellinie DB entspricht den Werten $^1/_2 (D_{fl} + D_d)$; ihr gerader Verlauf ist also der Ausdruck der betreffenden Regel, welche durch folgende Gleichung wiedergegeben wird:

Fig. 3.



$$D_{fl} + D_d = a - bT.$$

Hinzugefügt sei noch, dafs die Bildung von Doppelmolekülen in der Flüssigkeit, wie bei Alkohol, sich nach den Daten von S. 17 auch in einer entsprechenden Abweichung von der Regel zeigen wird, wie aus nachstehender Tabelle erhellt:

$\gamma = \frac{T}{T_k}$	$\frac{1}{\beta_1} = \frac{V_k}{V}$ (Flüssigkeit)	$\frac{1}{\beta_2} = \frac{V_k}{V}$ (ges. Dampf)	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{\beta_2}\right)}{\Delta\gamma}$
1	1	1	
0,928	1,863	0,216	1,1
0,822	2,231	0,054	2
0,733	2,457	0,015	2,1
0,656	2,628	0,004	2,1
0,605	2,73	—	1,9

Die Abweichung zeigt sich also anfangs, in der Nähe der kritischen Temperatur; bei niederen Temperaturen fällt die Dichte des Dampfes, welche eben abnorm ist, nicht mehr ins Gewicht, und damit kehrt auch der obige Normalwert 1,9 zurück.

5. Volum beim absoluten Nullpunkt[1]).

Während wir uns bei Betrachtung von Volumverhältnissen möglichst an experimentell faſsbare Gröſsen halten, sei nunmehr das kleinste Volum betrachtet, das eine gewisse Substanzmenge einzunehmen braucht, das ist das beim absoluten Nullpunkt. Vollkommen dem Experiment zugänglich ist diese Gröſse zwar noch nicht, aber mit den jetzigen Mitteln zur Erzeugung tiefer Temperaturen dürften wir nicht mehr weit entfernt sein von der Zeit, worin durch eine berechtigte Extrapolation das Volum beim absoluten Nullpunkt ermittelt werden wird.

Wir wollen also an Hand der Regel von der geraden Mittellinie das Verhältnis zwischen Dichte beim absoluten Nullpunkt (D_0) und kritischer Dichte (D_k) bestimmen aus derjenigen bei 0° (D), bei der für die in Rede stehenden Körper die Dichte des gesättigten Dampfes gegen Flüssigkeit verschwindet. Es ist dann, falls t_k die kritische Temperatur in Celsiusgraden ist:

$$D_0 = D + \frac{(D - 2\,D_k)\,273}{t_k}.$$

Auf diese Weise ist die folgende Tabelle erhalten:

Substanz	D_k	t_k	D	$D_0 : D_k$
C_6H_6	0,304	289	0,9	3,87
C_6H_5F	0,354	289	1,047	3,87
C_6H_5Cl	0,367	361	1,128	4,06
CH_3OH	0,277	240	0,822	4,06
C_2H_5OH	0,279	243	0,807	3,89
C_3H_7OH	0,278	264	0,82	3,95
$(C_2H_5)_2O$	0,263	194	0,736	3,92
CH_3CO_2H.	0,352	322	1,08	3,97
CCl_4	0,556	283	1,632	3,86
$SnCl_4$	0,742	319	2,279	4,0
C_6H_{12}	0,273	280	0,797	3,81
C_6H_{14}	0,234	235	0,677	3,92
Methylform.	0,349	214	1	3,97
Äthylform.	0,323	235	0,948	4,03
Propylform.	0,31	265	0,929	4,03

[1]) Guldberg, Chem. Centr.-Bl. 1898, 2, 1042.

Substanz	D_k	t_k	D	$D_0 : D_k$
Methylacetat	0,326	234	0,959	4,04
Äthylacetat	0,308	250	0,924	4,09
Propylacetat	0,296	276	0,91	4,14
Methylprop.	0,312	257	0,939	4,07
Äthylprop.	0,297	273	0,912	4,14
Methylbut.	0,3	281	0,92	4,1
Methylisobut.	0,302	268	0,911	4,06

Die Dichte beim absoluten Nullpunkt ist also, entsprechend dem Verhalten dieser Temperatur, als übereinstimmende Temperatur $\frac{T_k}{\infty}$, ein ziemlich konstantes Multiplum, etwa viermal die kritische Dichte. Dasselbe stimmt auch überein mit dem Befund bei der bis zur tiefsten Temperatur untersuchten Flüssigkeit, Pentan [1]), das bei -189^0 eine Dichte hat von annähernd 0,869 ($t_k = 188$; $D_k = 0{,}235$; $D_0 : D_k = 4{,}08$), während aus den reduzierten Zustandsgrößen für Fluorbenzol (S. 19) sich ergiebt:

$$2{,}956 + \frac{2{,}956 - 2}{1 - 0{,}487}\ 0{,}487 = 3{,}89.$$

Fügen wir hinzu, daß die benutzte Zustandsgleichung diesem Befunde zum Teil entspricht, indem in:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

für $T = 0$:

$$V_0 - b = 0, \text{ also } V_0 = b$$

wird. Dann aber ist nach früherem (S. 12):

$$b = {}^1/_3\, V_k$$

und somit:

$$V_0 = {}^1/_3 V_k,$$

also ebenfalls ein konstantes Verhältnis zwischen Volum beim absoluten Nullpunkt und kritischem Volum, jedoch $^1/_3$ statt des gefundenen $^1/_4$.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 371.

6. Das Flüssigkeitsvolum bei niederen Temperaturen[1]).

Unter Anwendung der drei empirischen Regeln, die sich auf die kritische Dichte (1), auf die Dichte beim absoluten Nullpunkt (2) und auf die gerade Mittellinie (3) beziehen, lassen sich nunmehr die Volumverhältnisse der Flüssigkeiten wesentlich überblicken bei Temperaturen, bei denen die Dichte des Dampfes derjenigen der Flüssigkeit gegenüber vernachlässigbar wird, also nicht so sehr in der Nähe der kritischen Temperatur.

Die Regel von der geraden Mittellinie verknüpft Flüssigkeits- und Dampfdichte (D_{fl} und D_d) durch die Gleichung:

$$D_{fl} + D_d = a - bT, \qquad (3)$$

worin nach (2) für:

$$T = 0 \qquad D_d = 0 \qquad D_{fl} = 4\,D_k \qquad \text{wird,}$$

also:

$$a = 4\,D_k$$

und für:

$$T = T_k \qquad D_{fl} = D_d = D_k,$$

also:

$$2\,D_k = 4\,D_k - b\,T_k \qquad b = \frac{2\,D_k}{T_k},$$

somit:

$$D_{fl} + D_d = 4\,D_k - \frac{2\,D_k\,T}{T_k} = \frac{2\,D_k\,(2\,T_k - T)}{T_k}$$

und, falls D_d vernachlässigbar wird:

$$V = \frac{1}{D} = \frac{T_k}{2\,D_k\,(2\,T_k - T)} = \frac{V_k\,T_k}{2\,(2\,T_k - T)},$$

worin, nach (1):

$$V_k = \frac{R\,T_k}{3{,}7\,P_k}.$$

Auf die molekulare Menge in Gramm bezogen, wird, falls P in Atmosphären, nach S. 14

$$R = 82,$$

also:

$$V = \frac{82\;T_k^{\,2}}{7{,}4\;P_k\,(2\;T_k - T)} = \frac{11{,}1\;T_k^{\,2}}{P_k\,(2\;T_k - T)}.$$

---

[1]) D. Berthelot, Compt. rend. 128, 606.

Diese Beziehung sei an einigen Fällen geprüft:

	T	D	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
N_2	78,6	0,885	127	33	31,6	30,9
NH_3	274	0,635	403	115	26,9	29,5
$SnCl_4$	273	2,279	592	39,6	115	108
Äthylisobut . .	273	0,89	553,4	30,1	130	135
C_6H_5J	288	1,831	721	44,7	111	112

Man ist geneigt, noch einen Schritt weiter zu gehen und die obige Beziehung zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Dichte von Flüssigkeiten zu benutzen, indem aus:

$$\frac{M}{D} = V = \frac{11{,}1\ T_k^2}{P_k\ (2\ T_k - T)}$$

sich M aus D, T_k, P_k und T bestimmen läfst. Für die obigen Körper wird dies ziemlich zutreffen, und aus einer Aufstellung von 42 Substanzen [1]) geht hervor, dafs die Abweichungen höchstens 9 Proc. erreichen, was für Molekulargewichtsbestimmung meistens ausreicht.

Die wichtige Frage jedoch nach einer Molekularverdoppelung in Flüssigkeiten findet in dieser Weise nur eine unbefriedigende Lösung. Ist die Verdoppelung schon bei der kritischen Temperatur eingetreten, wie wahrscheinlich bei der Essigsäure, so sind dadurch schon die Werte T_k und P_k beeinflufst, und das berechnete Molekularvolum resp. Gewicht wird abnorm:

	T	D	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
$C_2H_4O_2$	273	1,08	594,6	57,1	57	75

Tritt aber die Verdoppelung erst unterhalb der kritischen Temperatur ein, wie wahrscheinlich beim Äthylalkohol (S. 17), so kommt alles darauf an, ob dieselbe die Flüssigkeitsdichte beeinflufst, was z. B. bei Äthylalkohol nach S. 17 nicht sehr der Fall ist, indem der flüssige Alkohol der Regel der übereinstimmenden Zustände nahezu gehorcht. Die Daten sind folgende:

	D	T	T_k	P_k	$V=\frac{M}{D}$	V ber.
Wasser	0,999	289	638	195	18	23,5
Methylalkohol . .	0,796	293	513	68,5	40,3	58,2
Äthylalkohol . . .	0,789	293	517	64,3	58,4	62,3
Propylalkohol . . .	0,788	289	531	50,2	76,2	80,7

[1]) l. c. S. 22.

Das Hauptkriterium der Molekularverdoppelung in den Raumverhältnissen bleibt also das abnormale Ansteigen des gesättigten Dampfvolums (S. 17). Da gleichzeitig nach obigen Daten immerhin eine Kontraktion in der Flüssigkeit sich zeigt, wäre das schärfste Merkmal wohl der Quotient von Dampf- und Flüssigkeitsvolum und dessen Abweichung von der aus der Regel der übereinstimmenden Zustände hervorgehenden Konstante (S. 16).

B. Die additiven und konstitutiven Beziehungen.

1. Das Volum beim absoluten Nullpunkt.

Die kolligativen, direkt von der Molekülzahl beeinflufsten Beziehungen treten nach obigem, bei äufserster Verdünnung, in Avogadros Satz und den Gesetzen der verdünnten Lösungen ganz scharf in den Vordergrund und lassen sich an Hand von mehr oder weniger rationell begründeten empirischen Regeln bei den Gasen bis zu einem gewissen Grad verfolgen bis zur kritischen Temperatur und bei den Flüssigkeiten darunter, sogar bis zum absoluten Nullpunkt.

Bei Behandlung der additiven Volumbeziehungen wollen wir umgekehrt verfahren und vom absoluten Nullpunkt ausgehen, unter Bemerkung, dafs nach molekularmechanischen Auffassungen bei dieser Temperatur die molekularen Zwischenräume auf ein Minimum reduziert sind und also das Volum des Ganzen der Summe der Bestandteilvolumina am nächsten kommt.

In Bezug auf die gesuchten additiven Beziehungen sei jedoch eines ganz allgemein vorausgeschickt. Streng additives Verhalten ist nur zu erwarten entweder von Eigenschaften, die von der Umgebung unabhängig sind, wie die Masse, oder unter Umständen, wobei der Einfluſs der Umgebung ausgeschlossen ist, wie bei genügender Entfernung der Bestandteile, resp. bei festen Gemengen oder idealer Verdünnung. In einer chemischen Verbindung also, wo diese Entfernung, wenigstens zwischen den Atomen, ausgeschlossen und nur für die Moleküle möglich ist, ist strenge Additivität in den Volumbeziehungen von vornherein unwahrscheinlich und auch nicht vorhanden; jedoch bleibt in sofern der Charakter

eines Gemenges beibehalten, als mehr oder weniger angenähert additive Beziehungen bestehen, und die Abweichnng läfst sich zum Teil auf gegenseitige Beeinflussung der Atome, also auf sogen. konstitutive Einflüsse in mehr oder weniger bestimmter Weise zurückführen.

Da die Daten, welche zur Beurteilung der additiven Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt dienen, ziemlich dürftig sind, wollen wir uns zu diesem Zweck in erster Linie dem kritischen Volum zuwenden, das ja nach S. 20 das Vierfache des Volums beim absoluten Nullpunkt ist.

2. Das kritische Volum.

Der direkte Weg zur Prüfung auf additive Beziehungen ist offenbar Bestimmung des kritischen Volums der Elemente und Vergleich desselben mit demjenigen von Verbindungen, wie z. B.:

Sauerstoff: $D_k = 0{,}65$ $V_k = \frac{16}{0{,}65} = 25.$

Stickstoff: „ $= 0{,}37$ „ $= \frac{14}{0{,}37} = 38.$

Stickoxydul: „ $= 0{,}41$ „ $= \frac{44}{0{,}41} = 107$ $(2 \cdot 38 + 25 = 101).$

Aus Materialmangel ist man jedoch auf den indirekten Weg angewiesen und findet dann, dafs Isomere nahezu gleiches Molekularvolum, also auch gleiche Dichte haben, während dieselbe Differenz in der Zusammensetzung nahezu derselben Differenz im Molekülvolum entspricht; man schliefst daraus auf die Gröfse des Elementvolums, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

			Volumdifferenz für CH_2
HCO_2CH_3	171		
$HCO_2C_2H_5$	228	227,	56,5
$H_3CCO_2CH_3$	227		
$HCO_2C_3H_7$	284		55,8
$H_3CCO_2C_2H_5$	285	283,3	
$H_5C_2CO_2CH_3$	281		
$H_3CCO_2C_3H_7$	343		57,4
$H_5C_2CO_2C_2H_5$	343	340,7.	
$H_7C_3CO_2CH_3$	339		
Isobutters. Methyl	337		

Fügen wir jetzt das kritische Molekularvolum des Normalpentans (C_5H_{12}) hinzu, d. i. 307,2, so wird:

$$H_2 = C_5H_{12} - 5\,CH_2 = 307{,}2 - 5 \cdot 56{,}6 = 24{,}2$$

und

$$C = CH_2 - H_2 = 32{,}4,$$

was dann für den Sauerstoff zu einem vom obigen nicht sehr verschiedenen Wert 29 führt.

Zu berücksichtigen ist hierbei, dafs, wo die kritischen Daten Abweichungen aufweisen, wie bei der Essigsäure, in wahrscheinlichem Zusammenhange mit der Bildung von Doppelmolekülen, auch in der kritischen Dichte nicht obige Beziehung obwaltet. Das Molekularvolum der Essigsäure ist bei der kritischen Temperatur:

$$\frac{60}{0{,}4065} = 147{,}6,$$

also ziemlich entfernt von demjenigen des isomeren Methylformiats 171.

3. Volum beim Siedepunkt.

Wie die Molekularvolumina bei der kritischen Temperatur additive Beziehungen aufweisen, so thun sie es auch entsprechend bei übereinstimmenden Temperaturen, die also gleiche Fraktionen von den kritischen Temperaturen sind und demnach gleichen Fraktionen von den kritischen Dichten entsprechen. So führt die beim kritischen Zustand bestehende Additivität zu derjenigen, welche von Kopp aufgefunden wurde und sich auf die Molekularvolumina beim Siedepunkt bezieht, denn die Siedepunkte sind, indem die kritischen Drucke nicht allzusehr verschieden sind, ziemlich annähernd übereinstimmende Temperaturen[1]), wie aus nachstehenden Daten hervorgeht:

Substanz	Abs. krit. Temp. (T_k)	Abs. Siedep. (T_s)	$T_s : T_k$
Äther	467	308	0,66
Äthylacetat	523	346	0,66
Äthylenchlorid . . .	561	357	0,64
Alkohol	516	351	0,68

[1]) Guldberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 376.

Substanz	Abs. krit. Temp. (T_k)	Abs. Siedep. (T_s)	$T_s : T_k$
Benzol	562	353	0,63
Chlorwasserstoff . . .	325	238	0,73
Sauerstoff	155	92	0,6
Schwefelkohlenstoff .	545	319	0,59
Ammoniak	404	234	0,58
Äthylen	282	163	0,58
Methan	191	109	0,57
Schwefelwasserstoff .	373	211	0,57
Stickoxydul	309	183	0,59
Zinnchlorid	592	387	0,65
Wasser	637	373	0,59
Essigsäure	595	391	0,66

Es war aus diesem Gesichtspunkte ein glücklicher Griff, als Kopp (1855) die Molekularvolumina beim Siedepunkte verglich. Im grofsen Ganzen stellte sich auch heraus, dafs dieselben sich als Summen von für jedes Element gültigen Werten bestimmen lassen. Unter Annahme folgender sogen. Atomvolumina:

C	O	H	Cl	Br	J	S
11	12,2	5,5	22,8	27,8	37,5	22,6

sind die Molekularvolumina (M_v) und also die Dichten beim Siedepunkt aus dem Molekulargewicht (M_g) annähernd berechenbar, wie z. B. für Aceton (C_3H_6O):

$$M_v = 3 . 11 + 6 . 5{,}5 + 12{,}2 = 78{,}2$$
$$M_g = 3 . 12 + 6 + 16 \quad = 58.$$

Die Dichte beim Siedepunkt (56,5°) ist also $\frac{58}{78{,}2} = 0{,}742$, während 0,75 gefunden wurde.

Die so aus den organischen Verbindungen berechneten Daten fanden einerseits glänzende Bestätigung:

Das berechnete Atomvolum z. B. des Chlors und Broms

$$A_v = 22{,}8 \text{ und } 27{,}8$$
$$A_g{}^{1}) = 35{,}45 \text{ „ } 79{,}96$$

führt zur Dichte $\frac{35{,}45}{22{,}8} = 1{,}55$ und $\frac{79{,}96}{27{,}8} = 2{,}88$,

während beim Siedepunkt 1,56 „ 2,96 gefunden wurden.

[1]) Berl. Ber. 31, 2762.

Andererseits aber treten Abweichungen auf, die schon von Kopp auch zum Teil erkannt wurden und in erster Linie mit der Bindungsweise zusammenhängen.

Eine sogen. Doppelbindung entspricht z. B. bei Sauerstoff einem gröſseren Volum als eine einfache Bindung; nehmen wir etwa den einfach gebundenen Sauerstoff in Methylalkohol, $H_3C—O—H$, M_v gefunden 42,6, in Abzug für Kohlen- und Wasserstoff $11 + 4.5{,}5 = 33$, bleibt 9,6, während im Aldehyd, $H_3C.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$, M_v gefunden 56,9, in Abzug $22 + 4.5{,}5 = 44$, bleibt 12,9.

Eine zweite Einschränkung fügte sich noch hinzu; auch ohne Bindungsdifferenz führten kleine Änderungen in der Konstitution ein etwas anderes Volum herbei (Städel), wie die folgenden Daten über Molekularvolum zeigen:

CH_3CCl_3 (74,1°) 108	$CHClBrCH_3$ (82,7°) 96,5
$CH_2ClCHCl_2$ (113,7°) 102,8	CH_2BrCH_2Cl (107°) 88

Diese Differenzen sind nicht darauf zurückzuführen, daſs statt kritischer Temperatur Siedetemperatur gewählt wurde, denn auch dort sind Isomeren nicht streng von gleicher Dichte und entspricht z. B. die gleiche Differenz CH_2 nicht derselben Differenz im Molekularvolum:

$$\left.\begin{matrix} HCO_2CH_3 & 171 \\ HCO_2C_2H_5 & 228 \end{matrix}\right\} 57 \qquad \left.\begin{matrix} H_3COH & 118 \\ H_5C_2OH & 167 \end{matrix}\right\} 49.$$

Das Schluſsergebnis ist also, daſs auch das Molekularvolum sicher nicht eine einfache additive Gröſse ist, wie nach S. 24 von vornherein zu erwarten war.

4. Das Volum bei der gewöhnlichen Temperatur.

Das immerhin nur unbefriedigende Ergebnis, das beim Vergleich der Siedepunktsmolekularvolumina erreicht wurde, hat veranlaſst, den Koppschen Grundgedanken zu verlassen, und speciell Horstmann[1]) hat einfach Vergleich bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Graham-Otto, 1893, Bd. I. Zusammenstellung der diesbezüglichen Daten von Horstmann.

resp. bei 0° durchgeführt. Entsprechend der Thatsache, dafs unter diesen Umständen die Dichte von Verbindungen mit ziemlich hohen kritischen Temperaturen ziemlich annähernd dem Dreifachen der kritischen Dichte gleich ist, wie die folgende Tabelle zeigt[1]):

Substanz	Krit. Dichte (D_k)	Dichte bei 0° (D)	$\frac{D}{D_k}$
C_6H_6	0,304	0,9	2,96
C_6H_5F	0,354	1,047	2,96
C_6H_5Cl	0,367	1,128	3,08
CH_3OH	0,277	0,822	2,96
$(C_2H_5)_2O$	0,263	0,736	2,8
CH_3Co_2H	0,352	1,08	3,07
CCl_4	0,556	1,612	2,94
$SnCl_2$	0,742	2,279	3,08
C_6H_{14}	0,234	0,677	2,89
Methylform.	0,349	1	2,87
Methylbut.	0,302	0,911	3,02

erinnern auch hier die Beziehungen an Additivität, sind jedoch vom Ausdruck der strengen Additivität:

$$M_v = \Sigma A_v$$

bedeutend weiter entfernt als beim Siedepunkt.

Von vornherein läfst sich dies erwarten, indem die obige Bemerkung, dafs das Volum bei 0° etwa ein Drittel des kritischen Volums ist, bei Körpern mit kritischen Temperaturen, die unweit 0° liegen oder sogar darunter, offenbar nicht entfernt zutrifft. Schon dadurch zeigt sich der Vergleich beim Siedepunkt prinzipiell überlegen.

Andererseits zeigt sich aber bei direkter Prüfung auf Additivität, dafs öfters negative Werte für das Atomvolum erhalten werden. Heben wir daraus als Beispiel die Molekularvolumina volumina der Grenzkohlenwasserstoffe bei 0° hervor:

C_4H_{10}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{11}H_{24}$	$C_{16}H_{34}$
96,5	127,2	142,5	158,3	174,3	206	286,2
$CH_2 = 15,3$	15,3	15,8	16	15,9	16	

Es sind zwar die Volumdifferenzen für CH_2 ziemlich konstant 15,8. Man gelangt aber, unter Benutzung dieses Werts, zu:

$$H_2 = C_4H_{10} - 4\,CH_2 = 96,5 - 63,2 = 33,3$$

[1]) Mathias, Journ. d. Phys.

und so zu einer negativen Raumerfüllung für Kohlenstoff:

$$C = CH_2 - H_2 = 15{,}8 - 33{,}3 = -17{,}5,$$

die sich nur durch sehr starke Inanspruchnahme von konstitutiven Einflüssen beseitigen läfst.

Diese und derartige Bedenken werden gehoben, falls berücksichtigt wird, dafs die Beziehung des Volums bei gewöhnlicher Temperatur zu demjenigen beim absoluten Nullpunkt — und darauf kommt es bei additiven Verhältnissen in erster Linie an — eine andere ist als bei übereinstimmenden Temperaturen. In letzterem Fall ist sehr annähernd Proportionalität mit dem Volum V_0 beim absoluten Nullpunkt zu erwarten, und man kann also einfach die betreffenden Volumina direkt mit einander vergleichen. Jetzt besteht eine Beziehung

$$V_0 = V_{273} - k,$$

mit anderen Worten: vom Volum V_{273} bei 0° C. ist für jeden Körper ein Wert k abzuziehen, um dasjenige beim absoluten Nullpunkt V_0 zu erhalten. Nach der Regel der geraden Mittellinie und bei Beachtung, dafs das Volum beim absoluten Nullpunkt ein Viertel des kritischen Volums ist, wird für Körper mit hoher kritischer Temperatur:

$$k = \frac{273\, V_{273}}{2\, T_k}.$$

5. Der von der Materie eingenommene Raum und die Zwischenräume.

Wir haben uns bis jetzt auf die empirisch fafsbaren Volumverhältnisse beschränkt und, unter Einführung des Volums beim absoluten Nullpunkt, die Trennung des Gesamtraums in einem von der Materie erfüllten und nicht erfüllten Teil umgangen. Dieser Standpunkt entspricht der geschichtlichen Entwickelung der Auffassungen über Volumbeziehungen. Dieselben gingen in den Zustandsgleichungen von der Annahme eines von der Materie erfüllten Teils resp. Wirkungskreises aus, gestalteten sich dann aber zu einigen empirischen Regeln um, die sich auf das Gesamtvolum bezogen, und der so erhaltene Überblick umfafste sogar die koligativen Volumverhältnisse im vollen Umfang, von äufser-

ster Verdünnung im idealen Gase bis zur höchsten Verdichtung beim absoluten Nullpunkt.

Da nun der Einblick in die additiven Verhältnisse, unter alleiniger Berücksichtigung des Gesamtvolums, sich nicht so günstig gestaltet, scheint immerhin das Zurückgreifen auf die molekularmechanischen Auffassungen mit von der Materie erfülltem und nicht erfülltem Raum versuchsweise geboten, wiewohl die strenge experimentelle Prüfung dann infolge des eingeführten nicht direkt faſsbaren Begriffs ausgeschlossen ist.

Es ist speciell Traube[1]), welcher diesen Standpunkt vertritt und das Gesamtvolum in Zwischenraum oder Covolum k und wahres Molekularvolum teilt, welch letzteres dann additiver, zum Teil auch konstitutiver Natur sei, also:

$$M_v = \Sigma A_v + k.$$

Es wird dann k konstant angenommen (25,9 bei 15°), was sich wegen der direkten Unfaſsbarkeit des Zwischenraums weder beweisen noch widerlegen läſst, wohl aber bei den nahezu bestehenden additiven Beziehungen mit den Thatsachen in Einklang zu bringen ist, unter Annahme einer genügenden Anzahl von konstitutiven Einflüssen. Für die Kohlenwasserstoffe[2]) entsteht so bei 15°:

$$M_v = 25{,}9 + \Sigma A_v - (8{,}1\,R + 13{,}2\,B + 1{,}7\,q + 3{,}4\,r),$$

worin A_v für jedes Kohlen- und Wasserstoffatom resp. 9,9 und 3,1 beträgt und R, B, q, r der Zahl Hexamethylen- und Benzolringe, doppelter und dreifacher Bindungen entsprechen.

So wird z. B. für Amylen:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$$

$$M_v = 5\,.\,9{,}9 + 10\,.\,3{,}1 - 1{,}7 + 25{,}9 = 104{,}7 \text{ (gef. 105,1)}.$$

Die so erhaltene Beziehung läſst sich zur Molekulargewichtsbestimmung benutzen, falls für die Konstitution und also für die Rolle der konstitutiven Einflüsse genügend Angaben vorliegen. Nehmen wir z. B. einen Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zu:

$$(CH_2)_n$$

[1]) Ahrens, Sammlung von Vorträgen, 1899. Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, 1898, S. 154. Nasini, Gazz. chim. ital. 27, (II), p. 533. — [2]) Berl. Ber. 28, 2926.

führt, dessen Dichte bei 15° gleich 0,7977 ist, so wird:

$$M_v = \frac{14\,n}{0{,}7977}$$

und andererseits:

$M_v = 25{,}9 + 16{,}1\,n - 1{,}7$ oder $25{,}9 + 16{,}1\,n - 8{,}1$,

da der betreffende Kohlenwasserstoff entweder eine Doppelbindung oder einen Hexamethylenring hat. Ist aus anderweitigen Gründen letzteres ausgeschlossen, so entsteht:

$$\frac{14\,n}{0{,}7977} = 25{,}9 + 16{,}1\,n - 1{,}7,$$

$$n = 16{,}7, \text{ also wahrscheinlich } 17,$$

was den Kohlenwasserstoff zu Heptadakylen stempelt.

Beim zunächst rein empirischen Charakter der betreffenden Beziehung ist dieselbe aber mit der gröfsten Vorsicht zu handhaben, speciell auf dem Gebiet der Molekularverdoppelung in Flüssigkeiten, da nach S. 17 eben nicht wahrscheinlich ist, dafs dieselbe auf das Flüssigkeitsvolum einen grofsen Einflufs ausübt.

6. Das Lösungsvolum.

Um den Zustand der Vergleichbarkeit zu erhöhen und so die additiven und konstitutiven Beziehungen mehr hervortreten zu lassen, ist wiederholt das Volum des gelösten Körpers hervorgehoben worden. In neuer Zeit hat dasselbe für verdünnte Lösung ein noch erhöhtes Interesse gewonnen durch den Einblick, welcher durch die neue Lösungstheorie in den Zustand des gelösten Körpers gewonnen ist. Zwei Hauptmomente sind in dieser Beziehung hervorzuheben, falls zunächst nur die wässerigen Lösungen berücksichtigt werden. In erster Linie wird die Bildung von Doppelmolekülen, wie dieselbe nach früherem (S. 17) bei hydroxylhaltigen Körpern speciell, somit bei Ameisen- oder Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, stattfindet, bei Lösung in Wasser aufgehoben; eine etwa abnormale Dichte, hierdurch bei den genannten Körpern als solchen veranlafst, kommt also in wässeriger Lösung zum Verschwinden. In zweiter Linie sind die Elektrolyte nach den neuen Auffassungen bei genügender Verdünnung in dieselben

Teile, Ionen, zerfallen, und es müssen sich dort also scharf additive Beziehungen bei den Volumverhältnissen herausstellen.

Diesen Vorteilen steht der Nachteil gegenüber, daſs das molekulare Lösungsvolum sich nicht einwurfsfrei berechnen läſst aus der Formel:

$$m_v = \frac{m+n}{d} - \frac{n}{\delta},$$

wo m das Molekulargewicht der gelösten Substanz in Grammen, n das Gewicht des dieselbe enthaltenden Lösungsmittels, d die Dichte der Lösung, δ diejenige des Lösungsmittels ist. Die Schwierigkeit liegt in der Dichte des Lösungsmittels, welche für eine Lösung nicht dieselbe zu sein braucht, wie für das Lösungsmittel. Vorderhand wurde bei den diesbezüglichen Rechnungen von diesem Bedenken Abstand genommen, was wohl bei idealer Verdünnung dem Thatbestand am nächsten kommt.

Betrachten wir zunächst den Einfluſs der Doppelmolekülbildung, der sogen. Association, auf das Flüssigkeitsvolum. Nach S. 17 ergab sich, daſs derselbe wahrscheinlich nicht sehr ins Gewicht fällt. Damit stimmt auch das hier gefundene Resultat überein, indem die Volumänderung beim Vergleich als solche (M_v) und in verdünnter Lösung (m_v) bei associierten und nicht associierten Verbindungen nicht auffallend differiert:

Substanz	M_v (15°)	m_v (15°)	$\frac{M_v - m_v}{M_v + m_v}$ 100
Associiert			
Methylalkohol	40,2	38,6	2
Äthylalkohol	57,9	55,1	2,5
Ameisensäure	37,5	34,5	4,2
Essigsäure	56,8	51	5,4
Nicht associiert			
Essigsaures Methyl	78,8	71,4	4,9
Essigsaures Äthyl	97,1	87,8	5
Ameisensaures Propyl . . .	96,8	89,2	4,1
Propionsaures Äthyl	113,9	104,4	4,3

Die durch Hinzuziehung des Lösungsvolums erhaltene Änderung ist also ebenfalls eine geringe, giebt jedoch ein etwas besseres

Resultat[1]), indem gleiche Änderungen in der Zusammensetzung auch von etwas mehr entsprechenden Änderungen im Volum begleitet sind. Immerhin ist der allgemeine Gewinn nicht sehr grofs, da für Sauerstoff z. B. vier Volumina anzunehmen sind, je nachdem er als Carbonyl-, als Äther-, als isolierter Hydroxyl-sauerstoff oder aber als Hydroxylsauerstoff in der Nähe von schon vorhandenem Sauerstoff, wie in der Carboxylgruppe vorkommt. Unter Berücksichtigung dieser konstitutiven Einflüsse läfst sich eine der S. 31 entsprechende empirische Formel für das Lösungsvolum aufstellen, welche dann wie dort zur Molekulargewichtsbestimmung angewendet werden kann. Beim Bestehen der zuverlässigen osmotischen Methoden für den vorliegenden Fall liegt jedoch ein Bedürfnis in dieser Richtung kaum vor.

Erörtern wir nunmehr das bei den Elektrolyten Erreichte. Hier wurden schon von Bender und Valson additive Beziehungen hervorgehoben, diese jedoch auf die Dichte bezogen. Die neueren Rechnungen zielen auf das Lösungsvolum hin.

Wesentlich ist dann in erster Linie, dafs, während das Lösungsvolum bei Nichtelektrolyten mit der Konzentration sich, wie die obigen Daten zeigen, nur wenig ändert, dasselbe bei Elektrolyten sehr stark variiert[2]):

Normalität	NaCl (18°)	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ (18°)
0,0025	—	6,93
0,005	16,39	7,94
0,05	16,37	12,77
0,1	16,57	14,05
1	17,97	16,96
5	20,9	18,52

um erst konstant zu werden mit dem Eintreten der maximalen molekularen Leitfähigkeit, das bei Chlornatrium in der $\frac{1}{20}$-normalen Lösung schon ziemlich stattfindet, bei Schwefelsäure jedoch erst in viel gröfserer Verdünnung. Die streng additiven Beziehungen sind deshalb auch erst bei den betreffenden Grenzwerten zu erwarten und liegen dort auch vor, so dafs die Lösungsvolumina berechenbar sind aus einem für jedes Ion aus einer einzigen Verbindung bestimmbaren Wert.

[1]) Traube, l. c. — [2]) Kohlrausch, Hallwachs Wied. Ann. 53, 14; 56, 185.

Die Anderung des Lösungsvolums mit der Spaltung in Ionen findet, wie ersichtlich, derart statt, dafs diese Spaltung von einer Volumverkleinerung begleitet ist. Dies ist auf die wichtige Thatsache zurückzuführen, dafs Ionenbildung, vielleicht wegen der Anziehung der entgegengesetzt elektrischen Ionenladungen, Kontraktion veranlafst, welche in bestimmten Fällen berechenbar ist. Neutralisieren wir z. B. eine starke Base mit einer starken Säure, beide in verdünnter Lösung, so tritt nach Ostwald statt der ohne weiteres erwarteten Kontraktion eine Ausdehnung ein von 20,05 ccm, falls man von beiden 1 kg nimmt, welche jede ein Grammmolekül resp. Base und Säure enthalten. In diesem Falle verschwinden zwei Ionen entsprechend:

$$(\overset{-}{N}O_3)\ (\overset{+}{H}) + (\overset{+}{K})\ (\overset{-}{O}H) = (\overset{-}{N}O_3)\ (\overset{+}{K}) + H_2O$$

oder

$$(\overset{+}{H}) + (\overset{-}{O}H) = H_2O.$$

Sind Säure und Base schwach, also nicht dissociiert, während das gebildete Salz dissociiert ist, wie bei Buttersäure und Ammoniak, so findet eine Kontraktion von 18,65 ccm statt; hier bilden sich auch neue Ionen, entsprechend:

$$C_4H_8O_2 + NH_3 = (C_4\overset{-}{H}_7O_2)\ (N\overset{+}{H}_4).$$

Die Neubildung oder das Verschwinden von zwei Grammionen in etwa zwei Litern Wasser veranlafst also eine Kontraktion resp. Ausdehnung von im Mittel 20 ccm, also ein Grammion pro Liter rund 10 ccm.

§. 2. Druckverhältnisse.

A. Forderungen der Zustandsgleichung [1]).

Gehen wir von der einfachen Form der Zustandsgleichung aus:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

so stellt sich zunächst als notwendige Schlufsfolgerung heraus,

[1]) Während der Korrektur erscheint hierüber die Inaugural-Dissertation von Reinganum, Göttingen, 1899. Dieterici, Wied. Ann. 69, 685.

dafs bei konstantem Volum der Druck eine lineare Funktion der absoluten Temperatur sein mufs:

$$P = \frac{R}{V-b}\ T - \frac{a}{V^2} = cT - k.$$

Darin verschwindet bei genügender Verdünnung das zweite Glied k, und also ergiebt sich dann direkte Proportionalität zwischen Druck und absoluter Temperatur, was bekanntlich dem Grenzgesetz von Gay-Lussac entspricht. Die allgemeinere obige Beziehung trifft wiederum annähernd zu, wie z. B. folgende Beobachtungen am Pentan zeigen [1]):

Temp.	40°	60°	80°	100°	120°	160°	200°	240°	280°
Druck	857	920	981	1040	1100	1219	1334	1451	1571 mm
Differenz	63	61	59	60	2.60	2.63	2.59	2.60 mm	

Eine zweite Zahlenbeziehung zwischen zwei Körpern hängt mit der Regel der übereinstimmenden Zustände zusammen und besagt, dafs bei gleichen Fraktionen der absoluten kritischen Temperatur die Maximaltension gleichen Fraktionen des kritischen Druckes entspricht. In der folgenden Tabelle sind für Hexan, Pentan und Benzol die denselben Druckfraktionen P/P_k zugehörigen Temperaturfraktionen T/T_k angegeben:

P/P_k	T/T_k.		
	C_6H_{14}	C_5H_{12}	C_6H_6
1	1	1	1
0,7372	0,959	0,957	0,957
0,4423	0,896	0,89	0,891
0,2064	0,815	0,806	0,805
0,0442	0,691	0,678	0,677

Aus der zwar nicht vollkommenen, aber doch sehr nahen Übereinstimmung der T/T_k-Werte geht hervor, dafs, mit Hülfe irgend eines Vergleichskörpers, die Maximaltensionen eines anderen Körpers bei gegebener Temperatur berechenbar sind, falls man nur von letzteren die kritische Temperatur und den kritischen Druck kennt.

Als Anwendung sei die Maximaltension von Äther bei 103° berechnet. Indem hier:

---

[1]) Rose Innes und Young, Phil. Mag. 1899, p. 353.

$$T_k = 467{,}4 \qquad P_k = 27060\,\text{mm}$$

ist, wird:

$$\frac{T}{T_k} = \frac{273 + 103}{467{,}4} = 0{,}805.$$

Wählen wir Benzol als Vergleichskörper, so ist nach obiger Tabelle für:

$$\frac{T}{T_k} = 0{,}805 \qquad \frac{P}{P_k} = 0{,}2064,$$

also für Äther:

$$P = 0{,}2064 \,.\, 27060 = 5590\,\text{mm}.$$

Nach Regnault ist für Äther:

$$P_{100} = 4953{,}3 \qquad P_{110} = 6214{,}63,$$

was bei geradliniger Interpolation zu:

$$P_{103} = 5332\,\text{mm}$$

führt.

Als zweite Anwendung sei der Siedepunkt des Äthers berechnet. Es ist dann:

$$\frac{P}{P_k} = \frac{760}{27060} = 0{,}0281,$$

wofür, interpoliert aus Daten für Fluorbenzol als Vergleichskörper:

P/P_k	T/T_k
0,0295	0,656
0,0224	0,64

$$T/T_k = 0{,}653 \quad \text{und} \quad T = 0{,}653 \,.\, 467{,}4 = 305$$

also in Celsiusgraden $305 - 273 = 32^0$, während 35^0 gefunden werden.

B. Empirische Beziehung und Molekulargewicht.

Da die Zustandsgleichung die Beziehung zwischen Druck und Temperatur ungenügend zum Ausdruck bringt, hat man sich wiederum entweder auf die Zahlen für irgend einen Vergleichskörper ohne weiteres zu beschränken, oder dieselbe durch empirische Beziehungen darzustellen, wie dies bezüglich des Volums durch Mathias' Regel von der geraden Mittellinie geschah. Vorgeschlagen wurde in diesem Fall[1]):

[1]) Van der Waals, Kontinuität, p. 148.

$$log \frac{P_k}{P} = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right),$$

welche wir an den Zahlen von Fluorbenzol prüfen wollen:

P/P_k	T/T_k	$f = \frac{log \frac{P_k}{P}}{\frac{T_k}{T} - 1}$
0,59	0,929	3
0,236	0,823	2,92
0,089	0,733	2,89
0,0295	0,656	2,94
0,0118	0,606	2,97
0,00059	0,486	3,05

Während durch die obigen Beziehungen die meisten Körper annähernd verknüpft werden, sind auffallende Abweichungen aufzuweisen, welche sich bei denjenigen Körpern speciell vorfinden, die auch auf Grund der osmotischen Methoden als ganz oder zum Teil doppelmolekular aufzufassen sind. Hervorzuheben ist dabei das Verhalten derjenigen Körper, wie Äthylalkohol, die bei den kritischen Umständen sich normal (S. 13) verhalten, also höchst wahrscheinlich einfache Molekulargröfse besitzen und dieselbe auch im gesättigten Dampf bei niederer Temperatur, entsprechend dessen Dichte, beibehalten, die aber als Flüssigkeit beim Abkühlen doppelmolekular wird, wie es die osmotischen Methoden beweisen.

Vergleichen wir dazu die Maximaltension des sich normal verhaltenden Äthers mit derjenigen von Alkohol bei korrespondierenden Temperaturen, diejenige von Fluorbenzol als Einheit wählend:

T/T_k	C_6H_5F	$(C_2H_5)_2O$	C_2H_5OH
1	1	0,798	1,411
0,928	1	0,804	1,253
0,822	1	0,785	0,962
0,733	1	0,761	0,681
0,639	1	0,74	0,409

Die Maximaltension des Äthylalkohols nimmt also bei sinkender Temperatur abnormal ab und ist bei $T/T_k = 0{,}639$ noch nicht ein Drittel (0,409) des ursprünglichen Wertes (1,411), während bei

Äther annähernde Konstanz vorliegt. Dies Verhalten ist aber bei Molekularverdoppelung in der Flüssigkeit zu erwarten, indem dabei in der ursprünglichen monomolekularen Flüssigkeit die Doppelmoleküle als Mischungsbestandteil auftreten und die Tension des Lösungsmittels vermindern. Offenbar steht diese Thatsache mit den früher erwähnten (S. 17) in Einklang, dafs gesättigter Äthylalkoholdampf beim Abkühlen ein abnormal grofses Volum einnimmt

§. 3. Temperaturverhältnisse.

A. Der kritische Koeffizient.

Im vorhergehenden wurden in den kritischen Daten einerseits additive, andererseits kolligative Eigenschaften aufgefunden. Erstere bezogen sich auf das Volum, als Vierfaches des Volums beim absoluten Nullpunkt, letztere auf das Volum verglichen mit dem theoretischen Werte beim kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur.

Geht man vom empirischen Ausdruck der letzten Beziehung aus, nach S. 14:

$$\frac{P_k V_k}{T_k} = \frac{R}{3{,}7}$$

oder

$$V_k = \frac{R}{3{,}7} \cdot \frac{T_k}{P_k}$$

so zeigt sich, dafs die additiven Beziehungen im Volum auch im Quotienten $\frac{T_k}{P_k}$ auftreten müssen.

Auch die S. 12 abgeleitete theoretische Beziehung:

$$3 V_k = b + \frac{R T_k}{P_k}$$

und

$$V_k = 3 b$$

führt zu demselben Resultat, indem:

$$\frac{T_k}{P_k} = \frac{8 b}{R},$$

wonach der Quotient T_k/P_k dem Volum beim absoluten Nullpunkt b proportional und also, wie dies, im wesentlichen additiver Natur sein würde.

Dieser Quotient T_k/P_k hat demnach eine gewisse Bedeutung und wurde von Guye[1]) als kritischer Koeffizient bezeichnet. Derselbe läfst sich auch annähernd additiv zusammenstellen aus folgenden Grundzahlen:

$C = 1{,}35$ $H = 0{,}57$ $\overset{\text{I}}{O} = 0{,}87$ $\overset{\text{II}}{O} = 1{,}27$ $Cl = 2{,}66$

$N = 1{,}6$ $\overset{\text{III}}{N} = 1{,}86$ $P = 3{,}01$

Doppelbindung $= 0{,}88$ Dreifache Bindung $= 1{,}03$.

Als Beispiel nehmen wir zunächst:

Ameisensaures Propyl $HC\langle{}^{O}_{OC_3H_7}$

$$4C + 8H + \overset{\text{I}}{O} + \overset{\text{II}}{O} = 5{,}4 + 4{,}56 + 0{,}87 + 1{,}27 = 12{,}1.$$

Gefunden ist:

$$T_k = 533{,}8 \qquad P_k = 42{,}7 \text{ Atm.},$$

also:

$$T_k/P_k = \frac{533{,}8}{42{,}7} = 12{,}5.$$

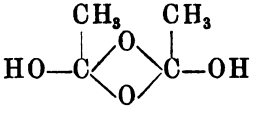
Wichtig ist, dafs auch hier wieder Andeutungen über Molekulargröfse vorliegen, indem z. B. für Essigsäure ($C_2H_4O_2$) gefunden wurde:

$$T_k/P_k = \frac{273 + 321{,}65}{57{,}1} = 10{,}4,$$

während:

$$2C + 4H + \overset{\text{I}}{O} + \overset{\text{II}}{O} = 2{,}7 + 2{,}28 + 0{,}87 + 1{,}27 = 7{,}12,$$

welche grofse Abweichung mit der schon allseitig festgestellten Thatsache in Einklang ist, dafs Essigsäure bei den kritischen Umständen teilweise doppelmolekular ist. Eine Formel:



würde führen zu:

$$4C + 8H + 4\overset{\text{I}}{O} = 5{,}4 + 4{,}56 + 3{,}48 = 13{,}44.$$

---

[1]) Thèses, 1891.

Eine zweite, nicht weniger wichtige Anwendung bezieht sich auf Phosphoniumchlorid PH_4Cl, dessen kritische Temperatur 50,5° nur wenige Grad oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Es ist hier:

$$T_k/P_k = \frac{273 + 50{,}5}{80} = 4,$$

während:

$$P + 4H + Cl = 3{,}01 + 2{,}28 + 2{,}66 = 7{,}95.$$

Es liegt nahe, die Ursache des hier abnormal kleinen kritischen Koeffizienten dem Zerfall in PH_3 und HCl zuzuschreiben. Daraus ginge dann wiederum mit Wahrscheinlichkeit hervor, dafs die Schmelzung des Chlorphosphoniums keine Schmelzung im eigentlichen Sinne, sondern eine Umwandlung in eine flüssige Mischung der Komponenten ist.

B. Der Siedepunkt.

1. Additive Beziehungen.

Die additiven Beziehungen, welche in den kritischen Koeffizienten vorliegen, sind auch in den Quotienten von Temperatur und Druck bei korrespondierenden Temperaturen zu erwarten; es ist dort die Temperatur ein gleicher Bruchteil von der kritischen:

$$T = \alpha T_k$$

und der Druck ein gleicher Bruchteil vom kritischen Druck:

$$P = \beta P_k,$$

also:

$$\frac{T}{P} = \frac{\alpha T_k}{\beta P_k} = \gamma \frac{T_k}{P_k}.$$

Die Beziehungen der kritischen Koeffizienten treten also auch im Quotienten T/P für korrespondierende Temperaturen auf. Wird hierzu berücksichtigt, dafs, entsprechend S. 26, die Siedepunkte nahezu korrespondierende Temperaturen sind, und dafs hier P gleich Eins ist, so sind in den Siedetemperaturen additive Beziehungen zu erwarten, wie auch Kopp speciell hervorgehoben hat. Wir können diese additive Beziehung auf diejenige, ebenfalls von Kopp betonte, im Molekularvolum beim Siedepunkt zurückführen[1]). Zunächst ist bei übereinstimmenden Temperaturen der

[1]) Orme Masson, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 595.

Quotient von Dampf- und Flüssigkeitsvolum konstant, falls keine Molekularverdoppelung stattfindet:

$$\frac{V_d}{V_{fl}} = k.$$

Ist ferner der gesättigte Dampf genügend verdünnt und V das Molekularvolum, so wird:

$$V_d = \frac{2T}{AP},$$

also:

$$T = 2kAPV_{fl}.$$

Bei Annahme des Siedepunktes als übereinstimmender Temperatur wird P gleich einer Atmosphäre, kPA konstant und also die Siedetemperatur T proportional dem Molekularvolum V_{fl}.

Der radikale Weg zur Prüfung, direktes Zurückgreifen auf die Elemente, ist hier zum Teil durch die vorhandenen Daten zugänglich. Benutzen wir z. B.:

Siedepunkt von	Wasserstoff . . .	— 238° C.	= 35° [1])	abs.	(H = 17)
„ „	Sauerstoff	— 181 „	= 91°	„	(O = 46)
„ „	Stickstoff	— 194 „	= 79°	„	(N = 39)
„ „	Chlor	— 33 „	= 239°	„	(Cl = 120)
„ „	Brom	63 „	= 336°	„	(Br = 168)
„ „	Jod	184 „	= 457°	„	(J = 229)
„ „	Phosphor	288 „	= 561°	„	(P = 140)
„ „	Quecksilber . . .	357 „	= 630°	„	(Hg = 630)
„ „	Schwefel	448 „	= 721°	„	(S = 90)

Einfache binäre Verbindungen:

Wasser	100°	ber.	34	+ 46	— 273	=	— 208
Ammoniak	— 39°	„	51	+ 39	— 273	=	— 183
Stickstoffoxyd	— 154°	„	46	+ 39	— 273	=	— 188
Salzsäure	— 84°	„	17	+ 120	— 273	=	— 136
Bromwasserstoff . . .	— 65°	„	168	+ 17	— 273	=	— 88
ClO_2	10°	„	120	+ 92	— 273	=	— 61
Cl_2O	20°	„	240	+ 46	— 273	=	13
Jodwasserstoff	— 34°	„	229	+ 17	— 273	=	— 27
PCl_3	78°	„	140	+ 360	— 273	=	227
$HgCl_2$	307°	„	630	+ 240	— 273	=	597
SH_2	— 62°	„	90	+ 35	— 273	=	— 148

Von streng additiven Beziehungen ist also nicht die Rede, was nicht wunder nehmen kann, da auch die Siedetemperaturen

[1]) Centralblatt 1899, 1, 912.

keine übereinstimmenden Temperaturen sind — laufen ja die kritischen Drucke immerhin ziemlich auseinander (15 Atm. für Wasserstoff, 200 für Wasser) —, und so mufste auch der Versuch von Kopp aufgegeben werden, indirekt aus den Verbindungen für jedes Element eine Zahl festzustellen und durch Summierung dieser Zahlen die Siedepunkte der Verbindungen zu erhalten. Dennoch ist die additive Beziehung nicht so völlig verdeckt, dafs nicht einige wichtige Regeln daran geknüpft werden könnten; wir wollen dieselben in nachstehendem vorführen.

a) Gleichheit der Siedepunkte von Isomeren.

Die Gleichheit der Siedepunkte bei Isomeren ist unmittelbare Schlufsfolgerung aus der Additivität. Dieselbe findet sich thatsächlich öfters bestätigt. Nehmen wir als Beispiel die Isomeren der Formel $C_9H_{18}O_2$ [1]):

Oktansaures Methyl . . .	192,9°	Buttersaures Amyl	184,8°
Heptansaures Äthyl . . .	187,1°	Essigsaures Heptyl	191,3°
Hexansaures Propyl . . .	185,5°	Ameisensaures Oktyl . . .	198,1°
Pentansaures Butyl . . .	185,8°		

b) Siedepunktssteigung mit der Molekulargröfse.

Sind die Verbindungen nicht isomer sondern polymer, oder, allgemeiner, ist das eine Molekül nach Art und Zahl der Atome gröfser als das andere, so ist meistens, wiederum dem additiven Charakter entsprechend, der höhere Siedepunkt beim gröfseren Molekül zu finden. Nehmen wir z. B. Stickstoffsauerstoffderivate:

Die kleinsten, zweiatomigen Moleküle haben die tiefsten Siedepunkte, waren lange sogen. permanente Gase:

O_2 — 181° N_2 — 194° NO — 154°,

die gröfseren, dreiatomigen sieden schon bedeutend höher:

O_3 — 106° N_2O — 87°,

dann folgt: $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ 26°,

schliefslich: N_2O_5,

bei gewöhnlicher Temperatur fest und sich oberhalb 50° zersetzend.

[1]) Hier und im nachfolgenden ist meistens die Zusammensetzung in Graham-Otto 1898 von Marckwald (erster Band, zweite Hälfte) benutzt.

c) Gleichen Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen gleiche Siedepunktsdifferenzen.

Bei gleichen Differenzen in der Zusammensetzung findet man öfters ziemlich gleiche Siedepunktsunterschiede, was wohl bei den Homologen, also bei den um CH_2 in der Zusammensetzung differierenden Verbindungen am allgemeinsten hervortritt. Nehmen wir die Ester als Beispiel:

Oktansaures Methyl	192,9°	Differenz	20,8°
Heptansaures „	172,1°	„	22,5°
Hexansaures „	149,6°	„	22,3°
Pentansaures „	127,3°	„	25°
Butansaures „	102,3°	„	22,8°
Propionsaures „	79,5°	„	22,2°
Essigsaures „	57,3°	„	24,8°
Ameisensaures „	32,5°		

so liegt die Temperaturdifferenz für CH_2 zwischen 20,8° und 25°, also, wie meistens, unweit 20°.

d) Verbindungen von mehr oder weniger flüchtigen Elementen.

Bei Ersatz von Elementen in einer Verbindung durch andere bedingt öfters die relative Flüchtigkeit dieser Elemente die Siedepunktsänderung, z. B.:

H_2	Sp. — 238	F_2	— 185°	Cl_2	— 33°	Br_2	59°	J_2	184°
C_6H_6	80,4°	C_6H_5F	85°	C_6H_5Cl	132°	C_6H_5Br	155°	C_6H_5J	190°

Direkt damit hängt zusammen, dafs, während Molekülvergröfserung im allgemeinen Siedepunktssteigung veranlafst, eine Anreicherung an dem so flüchtigen Wasserstoff kaum Änderung, öfters sogar Herabsetzung verursacht:

Benzol (C_6H_6) 80,4° Hexahydrobenzol (C_6H_{12}) 70°.

e) Molekulargewicht und Siedepunkt.

Wie es der additive Charakter mit sich bringt, ist eine abnorme Vergröfserung des Moleküls auf den Siedepunkt von grofsem Einflufs. Auf diesem Gebiete liegen auffällige Thatsachen vor,

welche eine Andeutung in Bezug auf das Molekulargewicht geben [1]).

Nehmen wir einerseits Körper wie Essigsäure, die schon beim kritischen Zustand wahrscheinlich zum Teil doppelmolekular sind. Hier ist der kritische Koeffizient nach S. 40 ein abnormal hoher, und dementsprechend auch der Siedepunkt. Darauf ist also wohl gröfstenteils die Siedepunktsdifferenz zurückzuführen zwischen Essigsäure (118°) und dem isomeren, wahrscheinlich monomolekularen Methylformiat (32,5°). Dementsprechend liegt der Siedepunkt der Essigsäure halbwegs zwischen diesem Wert und demjenigen, welcher sich auf ein doppeltes Molekül, also $C_4H_8O_4$, beziehen würde, und der wohl wenig verschieden von demjenigen (164,2°) des oxalsauren Methyls ($C_4H_6O_4$) sein wird.

Die Körper, welche, wie Methylalkohol, beim kritischen Zustand sich noch normal verhalten, jedoch als Flüssigkeit bei niederen Temperaturen doppelmolekular werden, zeigen nach S. 38 eine abnormale Abnahme der Maximaltension und damit ebenfalls eine Siedepunktserhöhung. Für Methylalkohol z. B. (Sp. 66°) läfst sich dies nachweisen, indem $(CH_3)_2O$ bei — 23° siedet und das niedere Homologe, d. i. H_4CO, also voraussichtlich bei — 43°. Auch das Wasser siedet viel zu hoch (100°) für eine Verbindung H_2O, da es als das niedere Homologe des Methyloxyds — 63° Siedepunkt haben würde

Betont sei wiederum, dafs auch die kryoskopischen Methoden für Methylalkohol und Wasser, wie für die meisten hydroxylhaltigen Flüssigkeiten, auf Molekülverdoppelung weisen.

An nicht oder kaum flüchtigem Kohlenstoff fällt schliefslich auf, wie verschieden seine Molekularkonstitution von C oder C_2 sein mufs, da die Flüchtigkeit von C_2 etwa derjenigen eines Kohlenwasserstoffs mit zwei Atomen Kohlenstoff entsprechen würde.

2. Konstitutive Einflüsse.

Da nach S. 42 von vornherein die additiven Beziehungen beim Siedepunkt weniger ausgeprägt sind, indem die Siedepunkte

[1]) Vernon, Chem. News 64, 54. Nernst, Theoretische Chemie, 312.

von übereinstimmenden Temperaturen immerhin ziemlich entfernt sein können, ist der Spielraum für Erörterung von sogen. konstitutiven Einflüssen ein grofser, und so sind allmählich neben den mit dem additiven Charakter zusammenhängenden Regeln andere entstanden, die sich auf die Konstitution beziehen und also bei Isomeren in erster Linie zur Geltung kommen.

a) Siedepunktssteigung unter Einfluſs kräftiger Affinitäten.

Eine empirische Hauptregel ist die, daſs Verbindungen, welche sich unter Einfluſs kräftiger Affinitäten, also unter grofser Wärmeentwickelung bilden, hoch sieden und umgekehrt.

Schon in der Zusammenstellung auf S. 42 drückt sich dies aus, indem nur die unter Einwirkung von schwachen Affinitäten entstandenen Verbindungen, wie unterchlorigsaures Anhydrid, Stickstoffoxyd und Jodwasserstoff, Siedepunkte aufwiesen, die mit den aus den Elementen additiv erhaltenen Werten ziemlich in Einklang stehen, während in anderen Fällen, wie bei Salzsäure und Ammoniak, der Siedepunkt öfters um mehr als 100° höher liegt.

Sehr auffällige Beispiele lassen sich daran anknüpfen, indem z. B. die Nichtflüchtigkeit des unter kräftiger Affinität gebildeten Chlorkaliums neben der verhältnismäſsigen Flüchtigkeit der Bestandteile steht, und andererseits die Flüchtigkeit des unter geringerer Affinitätswirkung entstandenen Nickelkohlenoxyds, $Ni(CO)_4$, neben der Nichtflüchtigkeit des einen Bestandteils.

Der Gedanke drängt sich auf, daſs diese durch Affinität bedingte Siedepunktssteigerung damit zusammenhängt, daſs im Ausdruck:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

b klein, dementsprechend a groſs und also P klein wird.

Anhäufung von negativen Gruppen oder Atomen. Mit der obigen Hauptregel läſst sich eine Regelmäſsigkeit verknüpfen, die sich in dem den Siedepunkt herabsetzenden Einfluſs der Anhäufung der nachher genauer zu umschreibenden sogen.

UNIV... OF CA...

negativen Gruppen oder Atome, wie Halogene, sauerstoffhaltige Gruppen und Cyan, äufsert. So zeigen z. B.:

H_2CClH_2CCl Sp. 84° und H_3CCHCl_2 Sp. 58° Diff. + 26°.

Mit diesem Satz hängt folgendes zusammen:

α) Falls negative Gruppen einander ersetzen, ist der Einfluſs von Fall zu Fall ziemlich gleich:

Falls z. B. Chlor durch Brom ersetzt wird, tritt eine Siedepunktssteigerung ein um meistens 22°.

β) Falls positive Gruppen einander ersetzen, trifft gleiches zu, wovon der Ersatz von H durch CH_3 bei Homologie wohl das verbreitetste Beispiel ist.

γ) Ersetzen negative Gruppen positive, z. B. Cl den Wasserstoff, so ist der Einfluſs ein ganz verschiedener, je nachdem schon negative Gruppen vorhanden sind oder nicht. Im ersten Fall z. B.[1]) tritt:

Cl in CH_3	66°	im	Mittel	Steigerung
Cl „ CH_2Cl	39°	„	„	„
Cl „ $CHCl_2$	13°	„	„	„

Ein sehr merkwürdiges Beispiel verdanken wir der Untersuchung von Henry über die gechlorten Acetonitrile:

$NCCH_3$ 81°	$NCCH_2Cl$ 123°	$NCCHCl_2$ 112°	$NCCCl_3$ 83°
	+ 42°	— 11°	— 29°

Hier veranlafst also das statt Wasserstoff eintretende Chlor sogar eine Siedepunktsabnahme.

b) Einfluſs der Molekularsymmetrie.

Neben der Wirkung von kräftigen Affinitäten ist die Symmetrie des Moleküls von Einfluſs und drückt im allgemeinen den Siedepunkt herab[2]). Schon in der S. 43 angeführten Reihe von isomeren Estern ist dieser Einfluſs erkennbar, da der Siedepunkt am höchsten liegt bei möglichst ungleicher Verteilung der Kohlenstoffatome:

Oktansaures Methyl 192,9° Ameisensaures Oktyl 198,1°,

[1]) van't Hoff, Ansichten über org. Chemie 2, 20, 22, 26. — [2]) Earp. Phil. Mag. (5) 35, 458, 1893. Nernst, Theoretische Chemie, 1898, 314.

während im umgekehrten Fall ein Minimum vorliegt:

Buttersaures Amyl 184,8°.

In den einfachen Kohlenwasserstoffen kommt dies ebenfalls zur Geltung:

$H_3CCH_2CH_2CH_2CH_3$ . . . . . 38°
$(H_3C)_2CHCH_2CH_3$ . . . . . 30°
$(H_3C)_4C$ . . . . . 9,5°

Ähnliches trifft schliefslich bei Alkoholen, Äthern, Aminen, Merkaptanen, Halogeniden, kurz bei Verbindungen der allgemeinen Formel:

$$C_nH_{2n+1}X$$

ein, indem bei möglichst centraler Lage von X immer der tiefste Siedepunkt zu finden ist.

§. 4. Kalorische Verhältnisse.

Wir wollen unter diesem Hauptabschnitt dasjenige zusammenfassen, was sich auf die bei physikalischen Verwandlungen verbrauchte oder abgegebene Wärmemenge bezieht. Wir stellen dabei die Behandlung der latenten Dampfwärme voran, weil dieselbe sich im Anschluſs an die Zustandsgleichung vorführen läſst; in zweiter Linie kommt dann die specifische Wärme, wo die Verknüpfung mit theoretischen Gesichtspunkten eine schon weniger ausgebildete ist.

A. Die latente Dampfwärme.

Bei Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in der bekannten Form (Heft 1, S. 11):

$$AVdP = q\,\frac{dT}{T}$$

auf den Akt des Verdampfens ist V die Volumzunahme bei der Verdampfung und kann, falls das Flüssigkeitsvolum ein relativ kleines ist, was bei kleinen Werten von P zutrifft, in erster Annäherung dem Dampfvolum selber gleichgestellt werden, wonach dann, unter Anwendung von:

$$APV = 2\,T$$

folgende Beziehung erhalten wird:

$$\frac{dP}{P} = q\,\frac{dT}{2\,T^2},$$

wo q sich nunmehr auf die molekulare Menge bezieht. Die Regel der übereinstimmenden Zustände läfst sich auf diese Beziehung anwenden nach Umgestaltung in:

$$\frac{dP}{P} : \frac{dT}{2\,T} = \frac{q}{T}.$$

Das erste Glied ist offenbar für übereinstimmende Zustände konstant. Haben z. B. zwei Substanzen einen kritischen Druck und eine kritische Temperatur von resp. P'_k und P''_k, T'_k und T''_k, so sind bei zwei dicht zusammenliegenden übereinstimmenden Temperaturen folgende Zustände vorhanden.

Beim ersten Körper:

$$\alpha P'_k \quad \text{und} \quad \beta T'_k$$
$$(\alpha + d\alpha)\ P'_k \quad „ \quad (\beta + d\beta)\ T'_k,$$

beim zweiten entsprechend:

$$\alpha P''_k \quad \text{und} \quad \beta T''_k$$
$$(\alpha + d\alpha)\ P''_k \quad „ \quad (\beta + d\beta)\ T''_k,$$

also im ersten Fall, wie im zweiten:

$$\frac{dP}{P} : \frac{dT}{T} = \frac{d\alpha}{\alpha} : \frac{d\beta}{\beta}.$$

Insoweit die Siedepunkte nach Guldberg (S. 26) als übereinstimmende Temperaturen zu betrachten sind, gilt nun auch dafür:

$$\frac{q}{T} = \text{konstant},$$

was einer schon längst von Deprez und Trouton hervorgehobenen Regel entspricht: der Quotient von molekularer latenter Dampfwärme und absoluter Siedetemperatur ist konstant.

Nachfolgende Zahlen mögen dies belegen:

Substanz	$W = \frac{q}{M}$	$T - 273$	$\frac{q}{T}$
Benzol	94,4	80,2	20,85
Methylformiat	110,1	31,8	21,68
Schwefelkohlenstoff	86,7	46	20,32
Phosphorchlorür	51,4	76	20,07

Substanz	$W = \frac{q}{M}$	$T - 273$	$\frac{q}{T}$
Zinnchlorid	30,5	113,9	20,49
Äthylenbromid	43,8	131,5	20,38
Methyljodid	46,1	43,8	20,66
Tetrachlorkohlenstoff . . .	46,4	76,7	20,42
Dyäthylamin	91	56	20,07

Wichtig sind die Abweichungen bei abnormaler Molekulargröfse.

Ist, wie bei der Essigsäure, schon der gesättigte Dampf abnorm hochmolekular, so gilt die Beziehung:

$$APV = 2T,$$

nicht für das normale Molekulargewicht ($C_2H_4O_2 = 60$), sondern für einen gröfseren Wert (etwa 97 nach Heft II, S. 41); darauf mufs sich dann auch q beziehen. Geschieht das nicht, so fällt der Quotient q/T abnorm klein aus, und es ergiebt sich:

$$W = 97 \qquad T - 273 = 118{,}5 \qquad \frac{q}{T} = 14{,}87.$$

Ist, wie bei Äthylalkohol, der Dampf normal, die Flüssigkeit jedoch zum Teil doppelmolekular, so fällt q zu grofs aus:

$$W = 216{,}5 \qquad T - 273 = 78{,}2 \qquad \frac{q}{T} = 28,$$

was ebenfalls aus verschiedenen Gründen ersichtlich ist. Einerseits tritt zur latenten Verdampfungswärme ein Wärmebetrag hinzu, der bei Spaltung der Doppelmoleküle absorbiert wird; dadurch wird also q abnorm hoch. Andererseits hat, nach S. 38, die Bildung von Doppelmolekülen eine abnorm starke Abnahme der Maximaltension (dP) zur Folge, was nach der S. 48 erwähnten thermodynamischen Beziehung notwendigerweise mit einem abnorm hohen q-Wert Hand in Hand gehen mufs.

Seitdem die molekulare Siedepunktserhöhung t mit der latenten Verdampfungswärme W in Beziehung steht (Heft II, S. 49), indem:

$$t = \frac{0{,}0198\,T^2}{W} = \frac{0{,}0198\,T^2 M}{q} = \frac{0{,}0198\,TM}{20{,}63} = 0{,}00096\,TM,$$

wirft auch die molekulare Siedepunktserhöhung auf die Molekulargröfse M des Lösungsmittels Licht. Normale Lösungsmittel geben thatsächlich einen Wert für t/TM, welcher unweit 0,00096 liegt:

Schwefelkohlenstoff 0,00096, Benzol 0,00095. Für Essigsäure wird, falls $M = 60$ genommen wird, eine abnorm hohe Zahl 0,00108 gefunden; für Wasser und Äthylalkohol resp. 0,00076 und 0,00072, also eine abnorm kleine, wie nach obigem zu erwarten war [1]).

Hinzugefügt sei, dafs die Abweichung der latenten Verdampfungswärme von Trouton's Regel wohl eines der aussichtsvollsten Merkmale ist, um sich auch über den Betrag der Molekularverdoppelung zu orientieren, da derselbe mit dieser Abweichung sehr annähernd proportional sein dürfte.

Schliefslich ist zu bemerken, dafs, indem q/T bei korrespondierenden Temperaturen konstant ist und T dabei gleichen Bruchteilen von der kritischen Temperatur entspricht, q bei den genannten Temperaturen auch der kritischen Temperatur proportional ist. Ein besonderes Interesse beansprucht auch hier wieder der absolute Nullpunkt als übereinstimmende und gleiche Temperatur, wobei die Molekularbewegung aufgehört hat. Die molekulare latente Verdampfungswärme, die hier nichts anderes ist als die gegen die innere Anziehung bei Ausdehnung bis ins Unendliche geleistete Arbeit, wäre auch der kritischen Temperatur proportional, wozu auch die Beziehungen auf S. 12 und 54 führen.

B. Die specifische Wärme.

Wird einem Körper Wärme zugeführt, ohne dafs dabei Änderung des Aggregatzustandes eintritt, so ändern sich im allgemeinen sein Volum und seine Temperatur. Ersteres bringt wiederum einen Wärmeverbrauch zur Leistung innerer und äufserer Arbeit mit sich, und so läfst sich das Ganze in drei Teile zerlegen, deren jeder einzeln zu betrachten ist. Es ist hierbei geeignet, mit den äufserst verdünnten sogen. idealen Gasen anzufangen, da dort die innere Ausdehnungsarbeit gleich Null wird.

1. Specifische Wärme der idealen Gase.

Die Wärme, welche beim Erhitzen von verdünnten Gasen wesentlich nur zur Erwärmung und zur Leistung äufserer

[1]) Herz, Molekulargröfse der Körper (Ahrens Sammlung) 1899.

Arbeit dient, läfst sich experimentell und rechnerisch in beide Teile zerlegen.

Experimentell, indem man bei der kalorimetrischen Bestimmung der Volumänderung vorbeugt und also die specifische Wärme bei konstantem Volum bestimmt. Wir wollen dieselbe, bezogen auf das Kilogrammmolekül, mit C_v bezeichnen.

Rechnerisch, indem man von der specifischen Wärme bei nicht konstantem Volum die in äufsere Arbeit umgewandelte Wärme abzieht. Einfach gestaltet sich diese Rechnung, falls die sogen. specifische Wärme bei konstantem Druck (C_p pro Kilogrammmolekül) bestimmt wurde. Die äufsere Arbeit pro 1^0 entspricht dann:

$$\frac{dAPV}{dT} = \frac{d\ 2\,T}{dT} = 2.$$

Dem entsprechen auch folgende Angaben:

	C_p	C_v	$C_p - C_v = 2$
O_2	6,96	4,96	2
N_2	6,83	4,83	2
$C_{10}H_{16}$	68,8	66,8	2

Die also rein zur Temperaturerhöhung dienende Wärme C_v hat, kinetisch betrachtet, zwei Änderungen veranlafst: beim Molekül die Geschwindigkeit erhöht, resp. bei seinem Schwerpunkt, wodurch der äufsere Druck ansteigt; in den Atomen ebenfalls die Bewegung beschleunigt, aber zudem die Atomentfernung vergröfsert, wodurch chemischer Zerfall vorbereitet wird. Wiederum läfst sich der erste Faktor allein betrachten, indem man einatomige Gase berücksichtigt; dort läfst sich sogar die specifische Wärme direkt aus der kinetischen Theorie berechnen.

Nach früherem ist ja (Heft II, S. 9):

$$PV = {}^1/_3\, NMC^2,$$

wo N die Zahl der Moleküle im Volum V (in Mr^3), M deren Masse, C deren Geschwindigkeit; also ist die lebendige Kraft der Molekularbewegung:

$${}^1/_2\, NMC^2 = {}^3/_2\ PV,$$

und falls NM der Masse des Kilogrammmoleküls entspricht, wird diese Arbeit in Kalorien

$${}^3/_2\ APV = 3\,T.$$

Bei einem beliebigen Gase ist also z. B. bei 0° pro Kilogrammmolekül die in Kalorien ausgedrückte Arbeit der Molekularbewegung $3 . 273 = 819$ Kalorien.

Die specifische Wärme bei konstantem Volum ist demnach:

$$C_v = \frac{d\, 3\, T}{d\, T} = 3$$

und bei konstantem Druck:

$$C_p = C_v + 2 = 5.$$

Für Quecksilber haben sich beide Zahlen bekanntlich bestätigt und sind geradezu das Merkmal eines einatomigen Gases geworden. Denn handelt es sich um mehratomige, so wird ebensowohl C_v als C_p vermehrt um die Kalorien, welche zur Beschleunigung der Atombewegung und Entfernung der Atome dienen müssen, und wir haben:

$$C_v = 3 + a \qquad C_p = 5 + a.$$

Dementsprechend wurde, wie oben angegeben, bei den mehratomigen Gasen C_v und C_p immer gröfser als resp. 3 und 5 gefunden. Andererseits läfst sich bekanntlich das Verhältnis

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + a}{3 + a}$$

aus der Schallgeschwindigkeit ermitteln und ergiebt sich nach Kundt und Warburg für Quecksilber, der Theorie entsprechend, auf:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}67,$$

für andere Gase wird:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5 + a}{3 + a} < 1{,}67 > 1,$$

wie sich auch oben für O_2 z. B. herausstellte:

$$C_p : C_v = 6{,}96 : 4{,}96 = 1{,}4.$$

Sehr wichtige Anwendung hat das Kriterium neulich bei den von Ramsay entdeckten Gasen Argon, Helium, Neon, Metargon und Krypton gefunden, die sich alle einatomig zeigten.

Ein zweites Merkmal tritt noch hinzu. Die specifische Wärme ist bei einatomigen Gasen unabhängig von der Temperatur, wäh-

rend bei mehratomigen sich nach Le Chatelier[1]) die specifische Wärme zusammenstellt aus einem von der Temperatur unabhängigen und einem davon abhängigen Teil, welche resp. der Zunahme der Molekular- und Atombewegung entsprächen:

$$C_p = 6{,}5 + bT.$$

Der Koeffizient b nimmt mit der Zusammengesetztheit des Moleküls zu und ist z. B.:

für H_2, N_2, O_2 und CO . . . . . $b = 0{,}001$

für $(C_2H_5)_2O$. 0,0738

entsprechend der sehr hohen molekularen specifischen Wärme bei vielatomigen Gasen.

Es sei schliefslich noch erwähnt, dafs bei Chlor, Brom und Jod die specifische Wärme abnormal hoch ist:

C_p 8,81 8,88 8,53,

vielleicht zusammenhängend mit der später auftretenden Dissociation in Atome und einer vorhergehenden Lockerung ihrer Bindungen.

2. Specifische Wärme von Flüssigkeiten.

Während in der specifischen Wärme der Gase, zumal bei äufserster Verdünnung oder bei konstantem Volum, die Molekularattraktion keine Rolle spielt, tritt dieselbe bei Flüssigkeiten, falls Erwärmung Volumänderung veranlafst, in den Vordergrund. Wir wollen dieselbe rechnerisch verfolgen und bemerken zunächst, dafs, im Einklang mit der Erwartung, die specifische Wärme der Gase bei konstantem Volum sich durch starke Kompression nicht ändert; Mallard und Le Chatelier gingen hierbei bis zu 7000 Atmosphären, und so ist bei Flüssigkeiten anzunehmen, dafs die specifische Wärme in erster Linie diesen beim Dampf auftretenden Wärmewert darstellt, darüber hinaus aber bei Volumänderung eine Ausdehnungsarbeit, während bei Flüssigkeiten, in denen sich Doppelmoleküle spalten, auch dieser Faktor zu berücksichtigen ist.

Nehmen wir als einfachsten Fall das flüssige Quecksilber, das möglicherweise auch als Flüssigkeit wesentlich aus ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie, 1, 456.

atomigen Molekülen besteht. Nach S. 51 läfst sich aus der kinetischen Theorie die specifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volum im Einklang mit dem thatsächlichen Ergebnis auf 3 pro Kilogrammmolekül berechnen, d. i. also auf $^3/_{200} = 0{,}015$ pro Kilogramm. Im flüssigen Quecksilber tritt die Ausdehnungsarbeit hinzu.

Nehmen wir zu dessen Berechnung an, dafs es sich bei der inneren Molekularanziehung um eine Kraft handelt, die dem Quadrat der Dichte proportional, also dem Quadrat vom Volum eines Kilogramms, vom sogen. specifischen Volum, umgekehrt proportional sich ändert, somit:

$$K = \frac{a}{V^2},$$

dann ist die Ausdehnungsarbeit:

$$A = \int \frac{a}{V^2}\, dV = -\frac{a}{V} + const.,$$

also bei Ausdehnung von V_1 auf V_2:

$$A = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right),$$

worin sich a aus der inneren latenten Verdampfungswärme L berechnen läfst. Dieselbe entspricht ja der zur Ausdehnung auf das sehr grofse Dampfvolum verbrauchten Arbeit, und so entsteht[1]):

$$L = a\left(\frac{1}{V_fl} - \frac{1}{V_d}\right) = a\,(D_fl - D_d),$$

worin V_fl und V_d resp. das Flüssigkeits- und das Dampfvolum darstellen, D_fl und D_d die Dichte, so dafs meistens das zweite Glied vernachlässigbar ist und einfach erhalten wird:

$$L = a D_fl,$$

wo für Quecksilber bei 350°:

$$L = 56.$$

Die Ausdehnungsarbeit beim Erwärmen ist bei dieser Temperatur pro 1°, indem der Ausdehnungskoëffizient dabei 0,00026 beträgt:

$$A = a\left(D_fl - \frac{D_fl}{1{,}00026}\right) = 0{,}00026\, a D_fl = 0{,}00026 \cdot 56 = 0{,}015,$$

[1]) Bakker, Inaugural-Dissertation 1888.

was mit der nach obigem für die Zunahme der lebendigen Kraft der Molekular- oder Atombewegung dienenden, ebenfalls 0,015, zu 0,03 führt, welche Zahl der thatsächlichen specifischen Wärme des flüssigen Quecksilbers bei dieser Temperatur 0,032 sehr nahe kommt.

Während sich also bei dem aus freien Atomen bestehenden Quecksilber die specifische Wärme aus der latenten Dampfwärme ohne weiteres berechnen läſst, ist bei Körpern mit mehratomigen Molekülen noch die der Rechnung nicht zugängliche, experimentell gefundene specifische Wärme als Gas oder Dampf bei konstantem Volum hinzuzuziehen. Beim Äthyläther z. B. ist dieselbe zwischen 25° und 111° gleich 0,4, und indem die latente Dampfwärme gleich 90, der Ausdehnungskoëffizient gleich 0,0017 ist, entsteht für die specifische Wärme des flüssigen Äthers:

$$0{,}4 + 90 \,.\, 0{,}0017 = 0{,}553,$$

was wiederum den Thatsachen angenähert entspricht.

3. Differenz der specifischen Wärmen von Flüssigkeit und Dampf.

Verknüpfen wir die Beziehung von S. 54:

$$L = a\, D_{fl},$$

welche bei Temperaturen ziemlich unterhalb der kritischen gilt, mit der Regel der geraden Mittellinie, wonach bei diesen Temperaturen die Flüssigkeitsdichte linear mit denselben abnimmt, so wird auch die latente Verdampfungswärme dasselbe thun. Folge von Troutons Regel ist nun aber, daſs diese Abnahme für molekulare Mengen von Körper zu Körper gleich ist, indem beim absoluten Nullpunkt und bei irgend einer anderen übereinstimmenden Temperatur die molekularen latenten Verdampfungswärmen den kritischen Temperaturen proportional sind. Wir haben danach für irgend ein Körperpaar:

$$L_{\alpha T_k} : L'_{\alpha T'_k} = T_k : T'_k = L_0 : L'_0,$$

oder:

$$L_{\alpha T_k} - L_0 : L'_{\alpha T'_k} - L'_0 = T_k : T'_k,$$

also: $$\frac{L_{\alpha T_k} - L_0}{\alpha T_k} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta L}{\Delta T} = const.$$

Andererseits ist aber die Änderung der latenten Dampfwärme mit der Temperatur, der Unterschied zwischen specifischen Wärmen in Flüssigkeit und Dampf gleich, so dafs sich auch für diese Unterschiede ein konstanter Wert ergiebt.

Die Abweichungen von dieser Regel, die offenbar vorliegen müssen, falls in der Flüssigkeit beim Erwärmen Spaltung von Doppelmolekülen erfolgt, werden die Abnahme der latenten Dampfwärme verkleinern, resp. in Zunahme verwandeln können; sie zeigen sich z. B. beim Äthylalkohol in einem unweit 10° liegenden Minimum: die latente Dampfwärme ist bei 0° 220,9, bei 10° 211,2, bei 20° 220,6.

4. Specifische Wärme der festen Körper.

Wiewohl der feste Zustand ziemlich aufser Bereich der theoretischen Behandlung liegt, ist doch die Erörterung der specifischen Wärme fester Körper geboten, weil die Zahlenwerte bekanntlich durch die Dulong- und Petitsche Regel mit den Atomgewichten verknüpft sind. Wir wollen also hier das empirische Material ganz in den Vordergrund stellen und nur zum Schlufs kurz an die theoretischen Gesichtspunkte anknüpfen.

α) Die Regel von Dulong und Petit.

Bekanntlich wurde von Dulong und Petit gefunden, dafs die specifische Wärme der Elemente in festem Zustande ihrem Atomgewicht im grofsen Ganzen umgekehrt proportional ist und also das Produkt von beiden Gröfsen oder die sogen. Atomwärme nahezu konstant ist und zwar etwa 6 beträgt. Physikalisch gedeutet sagt dies aus, dafs zum Erwärmen einer atomistischen Menge in Kilogrammen von 0° auf 1° etwa sechs Kalorien erforderlich sind. Das Kupfer z. B. mit einem Atomgewicht von 63 hat eine specifische Wärme gleich 0,095.

Dem Charakter einer Regel entsprechend trifft die Beziehung nicht allgemein zu; die Ausnahmen sind aber mit anderen Eigen-

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

schaften verknüpft und finden sich in erster Linie nur scharf ausgeprägt bei Elementen mit kleinen Atomgewichten; vom Kalium (Atomgewicht 39) an aufwärts ist die gröfste Abweichung in der Atomwärme, immer oberhalb sechs liegend, beim Jod mit 6,9. Bei den kleineren Atomgewichten zeigen sich die grofsen Abweichungen in den abnormal kleinen specifischen Wärmen und fallen bemerkenswerterweise mit dem kleinen Atomvolum zusammen, wie folgende Tabelle zeigt:

Elemente	Spec. Wärme	Atom-gewicht	Atom-wärme	Atom-volum
Lithium	0,9408	7,03	6,6	11,9
Beryllium	0,4084	9,1	3,79	4,3
Borium	0,254	11	2,79	4,1
Kohlenstoff	0,1469 (Diamant)	12	1,76	3,4
Natrium	0,2934	23,05	6,76	23,7
Magnesium	0,2499	24,36	6,09	13,3
Aluminium	0,2143	27,1	5,8	10,1
Silicium	0,163	28,4	4,63	11,4
Phosphor	0,202	31	6,26	17
Schwefel	0,1776	32,06	5,7	15,7
Kalium	0,1655	39,15	6,47	45,5

Bis zu einem gewissen Grade ist also die Atomwärme eine periodische Funktion des Atomgewichts, wie auch das Atomvolum. Nur sind die Abweichungen in der ersten Periode von Lithium bis Natrium sehr grofs, mit 1,76 als Minimum bei Kohlenstoff, in der zweiten Periode von Natrium bis Kalium schon geringer, mit 4,63 als Minimum bei Silicium, während nach Kalium die Werte nicht mehr unter sechs kommen, immerhin mit Minimalwerten bei den kleinen Atomvolumen.

Vielmals, jedoch ohne durchgreifenden Erfolg, ist versucht, die Abweichung der Dulong- und Petitschen Regel auf Nebenumstände zurückzuführen. Spring wies auf die Möglichkeit hin, dafs die Ausdehnungsarbeit verschiedentlich störend einwirke, und bestimmte die specifische Wärme einiger Legierungen (von d'Arcet u. A.), die ein Dichteminimum aufweisen, in der Nähe des Dichteminimums, ohne dabei jedoch zu scharfer Gesetz-

mäfsigkeit zu kommen [1]). Weber fand, dafs die abnormal kleinen Atomwärmen bei Kohlenstoff, Bor und Silicium sich bei steigender Temperatur dem Werte sechs nähern; so waren die Atomwärmen des:

Graphits bei 1000°	5,58
Bors bei 233°	4,03
Siliciums bei 232°	5,7

Dies steht im Einklang mit der Bemerkung, dafs die kleinen Atomwärmen bei kleinen Atomvolumen auftreten. Dann fand aber Behn [2]), dafs bei anderen Elementen die Atomwärme bei tiefen Temperaturen bedeutend unter sechs sinkt und beim Eisen z. B. von 6,3 auf 4 heruntergeht, falls statt Temperaturen zwischen 18° und 100° tiefere, von — 79° bis — 186°, gewählt werden.

β) Anwendung der specifischen Wärme bei Atomgewichtsbestimmung.

Da die Atomwärme bei Atomgewichten oberhalb 39 zwar nicht genau, aber doch annähernd 6,5 entspricht, ist eine Atomgewichtsbestimmung nach der Beziehung:

$$A_g = \pm \frac{6{,}5}{S_w}$$

möglich, welche zwar keine genaue Zahl anzugeben gestattet, aber, falls eine Wahl zwischen ziemlich weit auseinander liegenden Werten zu treffen ist, die Entscheidung herbeiführt, was gerade häufig bei Atomgewichtsbestimmungen der Fall ist, wie an einem historischen Beispiel sich zeigen läfst. Als Mendelejeff das periodische System aufstellte, lag im Indium eine Schwierigkeit vor; demselben wurde das Atomgewicht 76 beigelegt, und gerade eine derartige Zahl pafste in das System nicht mehr, indem schon die Elemente Arsen und Selen vorlagen:

As 75, Se 79.

Dazu bemerkte aber Mendelejeff, dafs nach der Analyse des Chlorids:

38 Indium auf 35,4 Chlor

---

[1]) Siehe auch Richarz, Wied. Ann. 48, 712. — [2]) Wied. Ann. 1898, S. 242.

noch andere Atomgewichte für Indium möglich sind, da 76 sich auf Annahme der Formel:

$$In Cl_2$$

gründet, während z. B. $InCl_3$ zur Zahl:

$$76 \cdot \frac{3}{2} = 114$$

führen würde, was im periodischen System einer gerade vorhandenen Lücke zwischen Cadmium und Zinn entsprach:

$$Cd\ 112 — Sn\ 119.$$

In einem derartigen Falle kann die specifische Wärme Aushülfe bringen, dieselbe wurde mit dem Ergebnisse:

$$0{,}057$$

von Bunsen bestimmt, und die Wahl ist demnach nicht mehr zweifelhaft, indem:

$$0{,}057 \,.\, 76 = 4{,}3,$$
$$0{,}057 \,.\, 114 = 6{,}5,$$

und also nur das Atomgewicht 114 mit Dulong und Petits Regel stimmt.

γ) Additiver Charakter der specifischen Wärme fester Körper. (Neumanns Regel.)

Während Dulong und Petit die Beziehungen zwischen den Elementen hinsichtlich der specifischen Wärme feststellten, erzielte Neumann Analoges für die Beziehung zwischen Verbindung und deren Bestandteilen und kam zu einem einfachen additiven Verhältnis, indem die zum Erwärmen einer molekularen Menge notwendige Wärme (M_w) sich als die Summe der für die Bestandteile notwendigen Mengen (A_w) ergab und also in dieser Hinsicht, wie beim Gewicht, die Verbindung sich als Mischung verhält, jedoch nur annähernd. Drücken wir dies symbolisch aus:

$$M_w = \Sigma A_w,$$

oder, indem die Atomwärme für jedes Element annähernd gleich 6,5 ist:

$$M_w = 6{,}5\, n,$$

worin n die Anzahl der Atome, aus denen das Molekül aufgebaut ist. Zu berücksichtigen ist hierbei, dafs letzterer Ausdruck nur

gilt für Verbindungen derjenigen Elemente, welche der Dulong- und Petitschen Regel gehorchen.

Als Beispiel wählen wir Jodblei (PbJ_2), dessen Elemente mit ihrem hohen Atomgewicht unter Dulong und Petits Regel fallen. Es wird dann:

$$M_w = 3 . 6{,}5 = 19{,}5,$$

also ist die specifische Wärme (S_w) des Jodbleis, beim Molekulargewicht $207 + 2 . 127 = 461$:

$$S_w = \frac{19{,}5}{461} = 0{,}042.$$

Eine Anwendung knüpft sich an Neumann's Regel dadurch an, dafs sie erlaubt, von Elementen, deren specifische Wärme in festem Zustande sich nicht direkt ermitteln läfst, dieselbe annähernd zu bestimmen. Als Beispiel wählen wir Sauerstoff und ermitteln dessen specifische Wärme aus derjenigen (0,156) von Fe_3O_4. Es wird dann:

$$M_w = 232 . 0{,}156 = 36{,}2,$$

$$M_w = \Sigma A_w = 3 . 6{,}5 + 4\ x = 36{,}2 \qquad x = 4{,}17,$$

also wäre 4,17 die Atomwärme des Sauerstoffs.

δ) Theoretische Darlegungen.

Während es der experimentellen Forschung nicht gelang, die Regel von Dulong und Petit in eine strengere Form umzugestalten, und andererseits der feste Zustand bis jetzt nicht mit Erfolg in den Bereich der molekular-mechanischen Auffassung gebracht werden konnte, ist man theoretischerseits auf vielleicht zufällige Beziehungen mit erklärten Thatsachen hingewiesen.

Vor allem ist dann hervorzuheben, dafs die Sachlage beim festen Körper sich insoweit einfacher stellt als bei Flüssigkeiten, als die Ausdehnungsarbeit kaum in Betracht kommt und die specifischen Wärmen bei konstantem Volum unwesentlich von den der Dulong und Petitschen Regel zu Grunde liegenden Werten differieren. In zweiter Linie dürfte das bei Flüssigkeiten auftretende verwickelnde Moment der Bildung oder Spaltung von Doppelmolekülen für den festen Zustand ausgeschlossen sein.

Auffällig ist es dann, dafs die Atomwärme der festen Körper

sich quantitativ an das einatomige gasförmige Quecksilber anschliefst, wofür Rechnung und Versuch zum Wert 3 für konstantes Volum führen. Bemerkenswert ist einerseits, dafs unter den wahrscheinlich einatomigen Elementen den Metallen bis jetzt keine beobachtete Atomwärme unterhalb dieses Wertes zukommt, und dafs es nach Behns Untersuchungen bei einigen derselben aussieht, als wäre drei der untere Grenzwert:

Elemente	Atomwärme		
	100° bis 18°	18° bis −79°	−79° bis −186°
Kupfer	6	5,6	4,5
Nickel	6,4	5,8	4,3
Eisen	6,3	5,6	4
Aluminium	6	5,3	4,2

Die unterhalb drei liegenden Werte finden sich bei Elementen wie Kohlenstoff vor, deren Moleküle höchst wahrscheinlich aus mehreren Atomen bestehen.

Andererseits liegen die höchsten bis jetzt gefundenen Werte gerade um das Doppelte von drei herum und übersteigen sechs nur wenig, was bei Mitberechnung der Ausdehnungsarbeit noch abnimmt.

An diese Betrachtungen schliefst sich die Auffassung von Richarz an, wonach im festen Körper die Atome sich um Centren bewegen und die Erwärmung einerseits eine Erhöhung der lebendigen Kraft dieser Bewegung zur Folge hat, was, wie bei den Gasen, drei Kalorien pro Kilogrammatom entspräche. Hinzuzufügen sei eine Zunahme der potentiellen Energie, welche, falls es sich um Rotation um einen festen Punkt nach den Newtonschen Anziehungsgesetzen handelt, der Zunahme der lebendigen Kraft gleich käme, also zusammen die sechs Kalorien, welche in Dulong und Petits Regel auftreten.

§. 5. Kapillarität und Oberflächenspannung.

A. Beobachtungen.

Die molekularen Anziehungen, welche sich schon bei den Gasen zeigen und dort eine Abweichung vom Boyleschen Satze veranlassen in dem Sinne, dafs der von den Molekülstöfsen ver-

anlafste Druck vermindert wird (also Verzögerung der nach auswärts gerichteten Bewegung), haben bei Flüssigkeiten die nach auswärts gerichtete Bewegung besiegt. Während Gase ihr Volum zu vergröfsern suchen, besteht bei Flüssigkeiten das umgekehrte Bestreben, ein Binnendruck also. Derselbe ist Ursache von der relativ grofsen Flüssigkeitsdichte und von der Bildung einer möglichst kleinen Oberfläche, somit von Annahme der Kugelform bei Abwesenheit äufserer Kräfte. In vieler Hinsicht ist dadurch eine Flüssigkeit vergleichbar mit einem in einer elastischen Membran enthaltenen Gase, resp. einer Seifenblase, nur dafs die hier von der Membran herrührende Elasticität bei einer Flüssigkeit durch innere Anziehung verursacht wird. Diese also in einer Flüssigkeitsoberfläche bestehende Spannung wird Oberflächenspannung genannt und läfst sich erstens verfolgen als Kraft, welche die Oberfläche zu verkleinern sucht. Jede Kraft, welche die Flüssigkeitsoberfläche zu vergröfsern sucht, trifft also auf einen Widerstand, und die Flüssigkeitsform ändert sich unter Vergrösserung der Oberfläche, bis Gleichgewicht eintritt.

Bei den vielen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung kommt meistens die Schwere als Kraft zur Wirkung, welche die Oberfläche zu vergröfsern sucht, am einfachsten bei Benutzung einer Kapillare. Wir wollen uns auf diese Methode beschränken, weil sie in der von Ramsay und Shields ausgearbeiteten Form für die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Eigenschaften jetzt am wichtigsten ist.

Die Beschreibung des einfachen hierzu benutzten Apparates folge zunächst.

Derselbe [1]) war bei den betreffenden Versuchen eine Kapillare, welche sich willkürlich senken und heben liefs, derart, dafs bei der Beobachtung der Meniskus der aufgesaugten Flüssigkeitssäule immer an derselben Stelle befindlich war, wodurch die Vergleichbarkeit der Resultate etwas gewann. Dann aber war sowohl die Kapillare wie die Flüssigkeit in einem Rohre befindlich, das sich nach Evakuieren zuschmelzen liefs, um im Dampfbad bei ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 458.

schiedenen Temperaturen konstant gehalten werden zu können. Hinzugefügt sei, dafs die Vorrichtung zum Heben und Senken der Kapillare ein aufserhalb des Ganzen angebrachter Elektromagnet war, der auf ein geeignet an der Kapillare angebrachtes Eisenstück seine Wirkung ausübte.

B. Molekulargewicht und Oberflächenspannung.

Bei den vielen Vorschlägen zur Molekulargewichtsbestimmung an Flüssigkeiten ist es wesentlich, deren Grundlage, die Sicherheit, in erster Linie zu erproben. Wie schon erwähnt, stehen sämtliche in diesem dritten Hefte erwähnte Methoden den auf Avogadros Satz und den entsprechenden Gesetzen für verdünnte Lösungen sich gründenden, die im zweiten Hefte erwähnt wurden, nach, da nur in den letzten Fällen eine den Thatsachen sich anschliefsende theoretische Grundlage gegeben war. Ein ähnlicher, jedoch noch nicht gelungener Versuch liegt für Flüssigkeiten in den Zustandsgleichungen vor, die alle, um sich den Thatsachen anzuschliefsen, bis jetzt einer rein empirischen Abänderung bedürfen und deshalb auch bei Molekulargewichtsbestimmung keine sichere Grundlage gewähren.

Die Sachlage ist danach schon beim kritischen Zustande unsicher, indem man sich dort auf die S. 12 erwähnte empirische Regel von Young zu stützen hat. Unterhalb der kritischen Temperatur bietet dann die Regel der übereinstimmenden Zustände einen Anhaltspunkt, indem auf dieselbe das S. 17 erwähnte, wohl vollkommen zuverlässige Prinzip angewandt wird, dafs eine Bildung von Doppelmolekülen in der Flüssigkeit aus kinetischen Gründen eine Konzentrationsabnahme der einfachen Moleküle im Dampf zur Folge haben mufs und also, falls derselbe nur aus solchen besteht, was die Dampfdichte ausweisen kann, eine Konzentrationsabnahme des Dampfes als solchen und eine Abweichung von der Regel der geraden Mittellinie in entsprechendem Sinne herbeiführen mufs. Daran knüpfen sich als wichtige Merkmale der Molekularverdoppelung in einer Flüssigkeit abnorm grofses Volum des gesättigten Dampfes (S. 17), abnorm kleine

Maximaltension desselben (S. 38) und entsprechende Abweichung von der auf S. 38 erwähnten Formel, abnorm hohen Siedepunkt der Flüssigkeit (S. 44) und abnorm hohe latente Verdampfungswärme (S. 49), welche vier Merkmale miteinander als notwendige Konsequenzen verknüpft sind und sich auch noch in der spezifischen Wärme kennbar machen müssen.

Den Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, welche sich mit der obigen nicht verknüpfen lassen, wie der von Guye aus dem kritischen Koeffizient und der von Traube aus der Dichte, kommt vorderhand eine noch geringere Zuverlässigkeit zu, wiewohl von vornherein nicht ausgeschlossen ist, dafs die Ergebnisse richtig sind. Dies vorausgeschickt, sei jetzt erörtert, in welcher Weise Eotvös, Ramsay und Shields aus den kapillaren Erscheinungen auf die Gröfse des Molekulargewichts bei einer Flüssigkeit schliefsen.

Die Oberflächenspannung. Nehmen wir die kapillare Steighöhe zum Ausgang, so ist zunächst zu erwähnen, dafs dieselbe vom Durchmesser der betreffenden Kapillare abhängig, und also dieser Faktor zunächst zu eliminieren ist. Von der Art der Kapillarwand, ob aus Glas oder anderem Material, ist diese Höhe unabhängig, falls nur Benetzung stattfindet, und also die kapillare Anziehung von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht ausgeht. Die von vornherein zu benetzende Kapillare wirkt dann als eine Flüssigkeitshaut und durch Aufsteigung um etwa h cm ist der Flüssigkeit die Gelegenheit geboten, ihre an der kapillaren Wand befindliche Oberfläche um $2\pi r h$ zu verringern (r der Radius der Kapillare in Centimeter); ist die bei Verminderung um 1 cm² gewonnene Arbeit γ, die sogen. Oberflächenenergie als Einheit gewählt, so ist der Totalgewinn:

$$2\pi r h \gamma \text{ in Centimetergramm.}$$

Diese Arbeit ist benutzt, um eine Flüssigkeitssäule vom Gewicht $\pi r^2 h D$ (worin D die Dichte auf Wasser bezogen) um h cm zu heben, was einer Arbeit von:

$$\pi r^2 h^2$$

entspricht, also:

$2\pi r h \gamma = \pi r^2 h^2 D$, woraus $\gamma = {}^1/_2 r h D$ in Centimetergramm.

Berücksichtigen wir die Mitanwesenheit von Dampf, so stellt sich die Arbeit, welche bei der Oberflächenverringerung gewonnen wird, aus zwei Teilen zusammen, die sich auf Oberflächenänderung von Flüssigkeit und Dampf beziehen und offenbar entgegengesetzten Zeichens sind, also der Totalgewinn:

$$2\pi r h\,(\gamma_{fl} - \gamma_d),$$

worin für die kritische Temperatur:

$$\gamma_{fl} = \gamma_d.$$

Man kann jedoch auch den einfachen Wert γ beibehalten, falls hierunter dann die Gesamtarbeit verstanden wird, welche bei Verringerung sowohl von Flüssigkeits- als Dampfoberfläche gewonnen wird.

Entsprechend wird auch die Arbeit beim Ansteigen in die Kapillare geändert und zwar, falls die auf Wasser bezogene Dichte von Flüssigkeit und Dampf resp. D_{fl} und D_d sind, zu:

$$\pi r^2 h^2\,(D_{fl} - D_d), \quad \text{also} \quad \gamma = {}^1/_2 r h\,(D_{fl} - D_d).$$

Einfluſs der Temperatur. Die kapillare Steighöhe wird offenbar bei der kritischen Temperatur, durch die Identität von Flüssigkeit und Dampf, gleich Null; sie muſs also mit der Temperatur schlieſslich abnehmen. Diese Abnahme findet aber nahezu der Temperaturzunahme proportional statt, wie aus folgender Tabelle für Äther erhellt:

Temperatur (t)	Steighöhe (h)	$-10\frac{\Delta h}{\Delta t}$	Temperatur (t)	Steighöhe (h)	$-10\frac{\Delta h}{\Delta t}$
20°	3,74 cm		140°	1,215 cm	0,195
		0,23			0,215
50°	3,04 „		150°	1 „	
		0,21			0,215
60°	2,83 „		160°	0,785 „	
		0,19			0,215
70°	2,64 „		170°	0,57 „	
		0,21			0,22
80°	2,43 „		180°	0,35 „	
		0,165			0,21
90°	2,265 „		185°	0,23 „	
		0,215			0,23
100°	2,05 „		188°	0,16 „	
		0,22			0,28
110°	1,83 „		191°	0,075 „	
		0,21			0,22
120°	1,62 „		193°	0,031 „	
		0,21			0,21
130°	1,41 „		194,5° (krit.)	0 „	

Diese Konstante der Abnahme von Steighöhe mit Temperatur ändert sich offenbar mit dem Radius der Kapillare, ist jedoch

mit demselben nach S. 65 umgekehrt proportional, so daſs unabhängig von der Röhre die Änderung:

$$\frac{\Delta h r}{\Delta t}$$

für jede Flüssigkeit charakteristisch wäre.

Beziehung zum Molekulargewicht. Eine ganz auffällige Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Molekulargewicht wurde von Eotvös, Ramsay und Shields aufgedeckt und zeigt sich in der annähernden Konstanz der Abnahme von der sogen. molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur. Die molekulare Oberflächenenergie wird hierbei definiert als die Arbeit, welche notwendig ist, um eine Vergröſserung der Oberfläche zu bewirken, worin, falls man die Moleküle als Kugeln betrachtet, gerade eine dem Molekulargewicht proportionale Menge liegt. Die betreffende Gröſse ist also:

$$\gamma M_v^{2/3},$$

wo M_v das Molekularvolum, also das Molekulargewicht, etwa in Grammen, dividiert durch die Dichte.

Wir wollen zunächst die Konstanz der Abnahme dieser Funktion mit der Temperatur an der Hand eines bestimmten Körpers, des Äthers, verfolgen, indem die Oberflächenenergie in Ergs statt in Grammcentimeter ausgedrückt wird, durch Multiplikation mit 981:

Temp. (t)	$\gamma M_v^{2/3}$	$-\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta t}$	Temp. (t)	$\gamma M_v^{2/3}$	$-\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta t}$
20°	363,7		120°	143,6	
		2,315			2,16
40°	317,4		130°	122	
		2,14			2,16
50°	296		140°	100,4	
		2,32			2,17
60°	272,8		150°	78,7	
		2,18			2,01
70°	251		160°	58,6	
		2,15			1,96
80°	229,5		170°	39	
		2,14			1,91
90°	208,1		180°	19,9	
		2,12			1,52
100°	186,9		185°	12.3	
		2,16			1,34
110°	165,3		190°	5,5	
		2,17			1,22
120°	143,6		194,5°	0	

Es stellt sich also heraus, daſs diese Gröſse bei mehr als etwa 50° unterhalb der kritischen Temperatur mit der Temperatur konstant abnimmt.

Beim Vergleich zwischen den einzelnen Körpern wird in einer Reihe von 36 Substanzen die Abnahme der molekularen Oberflächenmenge als zwischen 2,31 und 1,92 abweichend gefunden, wie folgende Tabelle zeigt:

Substanz	$\frac{\Delta M_v^{2/3}\gamma}{\Delta t}$
$Ni(CO)_4$	2,31
C_2H_5SCN	1,92
CS_2	2,02
N_2O_4	2,11
$SiCl_4$	2,03
PCl_3	2,1
S_2Cl_2	2,2
C_6H_{12}	2,22
CCl_4	2,1
C_2H_5J	2,1
HCO_2CH_3	2,04
Chinolin	2,43
Paraldehyd	2,37

Auffällig ist, dafs die Flüssigkeiten, welche auch aus anderen Gründen doppelmolekular erscheinen, die hydroxylhaltigen also, sich auch hier wiederum abnormal zeigen von:

Methylalkohol	0,93
Ameisensäure	0,9
Wasser	0,87

C. Theoretische Beziehungen.

Bei der leicht zugänglichen Handhabung des Ramsay- und Shieldschen Verfahrens ist es überaus wertvoll, sich über die theoretische Grundlage zu orientieren, damit erhellt, in wieweit die Schlüsse bindend sind.

Wir wollen aus diesem Grund die Beziehung hervorheben, welche zwischen Eotvös-Ramsay's Regel und derjenigen der geraden Mittellinie von Mathias besteht.

Nach S. 19 ist der einfache Ausdruck von Mathias' Regel:

$$D_fl + D_d = a - b\,T,$$

wo D_fl und D_d die resp. Dichten von Flüssigkeit und Dampf darstellen. Ist die letztere der ersteren gegenüber vernachlässigbar, was in einiger Entfernung von der kritischen Temperatur der

Fall ist, wo eben auch erst Eotvös-Ramsay's Regel zutrifft, so entsteht:

$$D_{fl} = a - b\,T.$$

Daraus wurde dann auf S. 57, unter Hinzuziehung der Regel von Deprez-Trouton für übereinstimmende Zustände, als einfaches Resultat erhalten:

$$\frac{\Delta L}{\Delta T} = \text{konst.},$$

d. h., die Änderung, resp. Abnahme der molekularen latenten Dampfwärme ist ein für Temperaturen nicht allzu nahe der kritischen Temperatur konstanter Wert für diejenigen Körper, worin keine Bildung oder Spaltung von Doppelmolekülen stattfindet.

Nun ist aber die latente Dampfwärme an der Oberflächenenergie verknüpft [1]), indem bei Bewegung vom Innern der Flüssigkeit zur Oberfläche, falls der Dampf vernachlässigt wird, ein Flüssigkeitsteilchen sich von der Hälfte der inneren Anziehung entzieht, während dies bei Verdampfung vollständig stattfindet. Ist also L die innere latente Verdampfungswärme, wofür auch die Deprez-Troutonsche Regel gilt, so wird:

$$\gamma M_v^{2/3} = {}^1/_2 L,$$

und also:

$$\frac{\Delta \gamma M_v^{2/3}}{\Delta T} = \text{konst.},$$

was der Regel von Eotvös-Ramsay entspricht.

§. 6. Die optischen Verhältnisse.

Wir haben uns bei Behandlung der Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung beschränkt auf dasjenige, was unter annähernd einheitlichem Gesichtspunkte gebracht werden kann mit Hülfe der Zustandsgleichungen und der sich an dieselben anschliefsenden, mehr oder weniger rationell begründeten, empirischen Beziehungen. Das Gebiet der Lichtbrechung schliefst sich hier an, einerseits, weil man beim Vergleich zwischen den einzelnen Körpern auf additive

[1]) Stefan, Wied. Ann. 29, 655.

Verhältnisse stöfst, die in vieler Hinsicht an diejenigen beim Volum erinnern, andererseits, weil von diesem Parallelismus, unter Hinzuziehung der Dielektricität, eine gewisse theoretische Begründung gegeben werden kann.

A. Lichtgeschwindigkeit und Brechungsindex.

Die Geschwindigkeit des Lichtes erreicht im Vakuum ihren Maximalwert und eine Abnahme in anderen Medien läfst sich also von vornherein mit der gröfseren oder geringeren Raumerfüllung in Zusammenhang bringen, als deren Mafs wir bis jetzt in erster Linie das Volum beim absoluten Nullpunkt betrachtet haben, und so wäre die Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit bei dieser Temperatur von wesentlicher Bedeutung.

Das Verhältnis dieser Geschwindigkeit in zwei Medien ergiebt bekanntlich der Brechungsindex, indem nach Snellius:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

worin i der Einfallswinkel (Winkel mit der Normale auf der Grenzfläche im Medium, worauf sich v_1 bezieht), r der Brechungswinkel, n der aus beiden beobachteten Werten berechenbare sogen. Brechungsindex, der also, falls v_1 sich auf das Vakuum bezieht, immer gröfser ist als 1. Öfters aber werden auch die Brechungsindices auf Luft bezogen, was auf eine relativ gleiche Verminderung hinauskommt, welche klein ist, da auch der Brechungsindex der Luft nur einen geringen Wert hat.

B. Einfluss der Wellenlänge.

Während wir anfangs den optischen Verhältnissen in deren Beziehung von Körper zu Körper die Volumbeziehungen zur Seite stellten, ist jetzt auf eine fundamentale Thatsache hinzuweisen, welche das Problem hier weitaus verwickelter macht. Während man beim Volum mit einer bestimmten Gröfse zu thun hatte, die nur vom Körperzustand abhängt, spielt hier auch die Natur des Lichtes eine Rolle, indem die Lichtgeschwindigkeit von der Farbe des Lichtes, also von dessen Wellenlänge abhängt. Nur

im Vakuum besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied; die teilweise Raumerfüllung bewirkt jedoch je nach der Farbe des Lichtes eine verschiedene Abnahme seiner Geschwindigkeit. Dieser verschiedene Einfluſs veranlaſst die Erscheinung der Dispersion, d. i. des Auseinandergehens von Licht verschiedener Farbe, der Bildung eines Spektrums also, und die erste Aufgabe ist, die auf verschiedene Lichtarten ausgeübten Einflüsse unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen und den Brechungsindex in Funktion der Wellenlänge (λ) auszudrücken. Dasselbe ist bis dahin nicht gelungen, denn die Formel von Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2}$$

entspricht nur den Körpern mit sogen. normaler Dispersion, während die neueren Formeln, welche auch der abnormalen Dispersion Rechnung tragen, sich der Beobachtung nicht mit wünschenswerter Sicherheit anschlieſsen. Vorderhand ist man also darauf angewiesen, dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen und sich auf Beziehungen zu beschränken, die nur für eine bestimmte Wellenlänge gelten[1]). Die Untersuchungen beziehen sich meistens auf die Natriumlinie n_D.

C. Einfluss der Körperdichte.

Nicht nur die Art, resp. die Wellenlänge des Lichtes, sondern auch der Zustand des betreffenden Körpers, hat auf den Brechungsindex Einfluſs. Als wesentliches Moment hat sich hierbei die Dichte des Körpers und nicht so sehr seine Temperatur oder Aggregatzustand herausgestellt, was sich dem S. 70 erwähnten Grundsatze anschlieſst, daſs die Raumerfüllung auf die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit im materiellen Medium den wesentlichen Einfluſs hat. Rechnerisch ist diese Voraussetzung von Lorenz und Lorentz verfolgt, von ersterem[2]) unter Annahme kugelförmiger Moleküle, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit der Geschwindigkeit wie im Vakuum bewegt. Die Beziehung

[1]) Graham-Otto-Landolt 1898, I, III, 2, 576. — [2]) Wied. Ann. 11, 70.

zwischen Dichte D und auf das Vakuum bezogene Brechungsindex n wäre dann:

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)D} = k.$$

Diese Formel, wiewohl nicht in jeder Hinsicht befriedigend, schliefst sich den Beobachtungen über Einfluſs von Temperatur und Aggregatszustand, auf die es in erster Linie ankommt, befriedigend an, wie folgende Beobachtungen von Eykmann[1]) bei weit auseinander gehenden Temperaturen zeigen:

Substanz	Temperatur	$\frac{n\alpha^2 - 1}{n\alpha^2 + 2}$
Isosafrol $C_{10}H_{10}O_2$	17,6°	0,2925
	141,1°	0,2962
Diphenyläthylen $C_{14}H_{12}$	22°	0,3339
	143,4°	0,3382
Chinolin C_9H_7N	16,2°	0,3187
	141°	0,3225

Bei Änderung des Aggregatzustandes wurden z. B. von Lorenz folgende Zahlen erhalten:

Substanz	$\frac{n^2_D - 1}{(n^2_D + 2)D}$	
	Flüssigkeit bei 10°	Dampf bei 100°
Wasser	0,2068	0,2061
Schwefelkohlenstoff	0,2898	0,2805
Methyljodid	0,1571	0,1557
Äthyläther	0,3068	0,3026

D. Additive Beziehungen.

Die nahe Beziehung des Brechungsindex zur Raumerfüllung steht in Einklang mit den additiven Beziehungen, die auf beiden Gebieten gefunden wurden, nur daſs beim Volum wesentlich dasjenige beim absoluten Nullpunkt oder das damit proportionale bei kritischem und übereinstimmendem Zustand zu nehmen ist, während man hier direkt zur obigen Konstante k greifen kann.

Hauptresultat war, daſs die sogen. Molekularrefraktion:

$$Mk = M\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)D},$$

[1]) Rec. des trav. chim. Pays-Bas. 12, 163; 14, 185; $n\alpha$ bezieht sich auf die Wasserstofflinie im Roth.

sich aus Werten für die Bestandteile durch Summation berechnen läfst.

Verfolgen wir hier wieder zunächst den radikalen Weg, indem die Werte für die Elemente zunächst hinzugezogen werden, wobei die Indices sich auf die Natriumlinie beziehen [1]), worin A_g das Atomgewicht, A die Atomrefraktion:

Element	n	$A_g \frac{n^2-1}{(n^2+2)D} = A$
Brom	1,001132	8,46
Chlor	1,000773	5,78
Sauerstoff	1,000272	2,03
Stickstoff	1,000296	2,2
Wasserstoff	1,000143	1,07
Kohlenstoff (Diamant)	2,46986	2,15

Fügen wir die binären Verbindungen hinzu:

Verbindung	n	$M \frac{n^2-1}{(n^2+2)D}$	ΣA.
Bromwasserstoff	1,000573	8,57	9,53
Chlorwasserstoff	1,000447	6,68	6,85
Wasser	1,000259	3,86	4,17
Stickoxydul	1,000516	7,69	6,43
Stickoxyd	1,000297	4,43	4,23
Ammoniak	1,000379	5,65	5,41
Methan	1,000444	6,71	6,43

Additive Beziehungen sind also nicht zu verkennen, aber die Schärfe fehlt, wie fast immer. Dies Abweichen wurde in derselben Weise, wie bei den Volumbeziehungen, auf konstitutive Einflüsse zurückgeführt, wozu dann wieder die organischen Verbindungen ein reiches Material bieten. Man mufs sich hier wohl vergegenwärtigen, dafs bei der verschiedenen Dispersion und beim Mifslingen der Versuche die Brechungsindices für verschiedene Farben auf eine Konstante zurückzuführen, eine strenge Additivität nicht zu erwarten ist und vielmehr, falls sie sich für eine Farbe zeigte, dieselbe bei anderer Wellenlänge notwendig teilweise zum Verschwinden käme.

Dennoch ist auf organischem Gebiet die nahezu gleiche Re-

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 1.

fraktion von Isomeren höchst frappant, schlagender sogar als bei den Raumverhältnissen, wie z. B.:

Substanz	$M \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2) D}$
Valeriansäure	26,72
Methylbutyrat	26,79
Äthylenchlorid	20,96
Äthylidenchlorid	21,08
Allylalkohol	16,85
Propylaldehyd	15,93
o-Kresol	32,52
m-Kresol	32,56
p-Kresol	32,57
Fumarsäure	70,89
Maleïnsäure	70,29

Da sich dann entsprechend gleiche Differenzen in der Zusammensetzung von gleichen Differenzen in der Molekularrefraktion begleitet zeigten, lieſs sich indirekt die Atomrefraktion bestimmen und wurde von Landolt ermittelt für n_α zu:

$$H = 1{,}04 \qquad O = 2 \qquad C = 2{,}48.$$

Genau wie bei den Volumbeziehungen zeigte sich nun aber wieder, daſs die Bindungsweise einen wesentlichen Einfluſs zu haben scheint und, indem z. B.

für Aldehyd $H_3CC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$:

$M_\alpha = 11{,}5$, in Abzug $2 . 2{,}48 + 4 . 1{,}04$, bleibt für O 2,38,

dagegen für Essigsäure $H_3CC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O—H\end{matrix}$:

$M_\alpha = 12{,}93$, in Abzug 11,5, bleibt für O 1,43.

Regelmäſsig zeigt dementsprechend der doppeltgebundene Sauerstoff eine höhere Atomrefraktion, was für doppelt gebundenen Kohlenstoff, mit einfach verbundenem verglichen, sich gleichfalls ergab.

Aber auch bei den einwertigen Elementen, wo verschiedene Bindungsweise ausgeschlossen ist, wie bei den Halogenen, zeigen sich zwar geringe, aber immerhin regelmäſsig auftretende Differenzen, die jedoch innerhalb enger Grenzen schwanken, für:

Chlor	r_α	5,62	bis 6,37	Mittel	6,014
Brom	„	8,64	„ 9,06	„	8,863
Jod	„	13,58	„ 13,91	„	13,808

wiederum in guter Übereinstimmung mit der S. 73 für die freien Elemente angegebenen Werte. Die Additivität ist also auf optischem Gebiet eine sehr weitgehende. Schliefslich wäre nach S. 46 bei der Beziehung zu den Volumverhältnissen zu erörtern, ob nicht die Bildungswärme den wesentlichen Moment in den konstitutiven Einflüssen ausmacht.

E. Die Dielektricitätskonstante.

Wie das Licht sich durch den luftleeren Raum am schnellsten bewegt, so ist auch die anziehende, resp. abstofsende Wirkung von elektrischen Ladungen am gröfsten (a), falls das Vakuum dieselbe trennt, während in einem mit Materie erfüllten Raum die Wirkung nur einen Teil davon beträgt, sagen wir a/K. Die Gröfse K in diesem Ausdruck ist die sogen. Dielektricitätskonstante und die Verringerung der elektrischen Wirkung wird dahin erklärt, dafs die Materie für die Elektricität leitend, das Vakuum dafür nicht leitend ist. Diese Beziehung zwischen Elektricität und Licht, welche in der elektro-magnetischen Lichttheorie einen mathematischen Ausdruck erhielt, führt unter deren Zugrundelegung zu einer einfachen Beziehung zwischen Dielektricitätskonstante und dem Brechungsindex N für unendlich lange Wellen, indem:

$$K = N^2.$$

Letztere läfst sich für Substanzen mit normaler Dispersion aus der Cauchyschen Formel berechnen und so sei zunächst diese Beziehung zahlenmäfsig vorgeführt [1]). Die Zahlen beziehen sich auf 18° und Atmosphärendruck:

Substanz	Brechungsindex	Dielektricitätskonstante	
Wasserstoff	1,00014	1,000264	= $1{,}00013^2$
Kohlensäure	1,00045	1,00097	= $1{,}00048^2$
Hexan	1,3683	1,8536	= $1{,}3608^2$
Oktan	1,3902	1,9382	= $1{,}3899^2$
Dekan	1,4001	1,9641	= $1{,}4015^2$
Benzol	1,4816	2,2221	= $1{,}4777^2$

[1]) Landolt und Jahn, Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 300.

Da die Umrechnung auf unendlich grofser Wellenlänge durch die Cauchysche Formel immerhin eine unsichere Extrapolation enthält, die dazu auf Verbindungen mit abnormaler Dispersion nicht anwendbar ist, bietet die direkte Bestimmung des Brechungsindex mit sehr (6 m) langen Hertzschen Wellen [1]) eine willkommene Ergänzung; der gröfste so bestimmte Brechungsindex war:

Ricinusöl $N = 2{,}05$, $K = 4{,}67 = 2{,}16^2$.

Übrigens bleibt hier bisher eine Lücke bestehen, indem die höchsten Brechungsindices bei Flüssigkeiten kaum 2 überschreiten (1,73 bei Jodmethylen), während die Dielektricitätskonstante bei Wasser bis 80 ansteigt (Brechungsindex für Natriumlicht 1,3).

Andererseits wurde eine Beziehung zwischen Dielektricitätskonstante und relativer Raumerfüllung unter Annahme kugelförmiger Moleküle von Clausius und Mossotti erhalten:

$$K = \frac{1 + 2d}{1 - d},$$

worin d dem Bruchteil des Gesamtvolums, das von der Materie wirklich eingenommen wird, entspricht. Dem Ausdruck entspricht einerseits das Abnehmen der Dielektricitätkonstante bis zu eins bei allmählich zunehmender Verdünnung, andererseits das Steigen der Dielektricitätskonstante bei zunehmender Dichte, resp. Kondensation oder Abkühlung [2]), wie z. B. beim Benzol, wofür:
flüssig bei 19,6°, $K = 2{,}218$; dampfförmig bei 100°, $K = 1{,}0027$.

Da d proportional der Dichte D ist, würde für einen bestimmten Körper:

$$\frac{K - 1}{D\,(K + 2)}$$

einen konstanten Wert haben, was die Zahlen für Benzol annähernd bestätigen, indem:

$$D_{19{,}6^0} = 0{,}88, \qquad D_{100{,}760} = 0{,}0026,$$

woraus:

$$\frac{K_1 - 1}{D_1\,(K_1 + 2)} = \frac{1{,}218}{0{,}88 \,.\, 3{,}218} = 0{,}43$$

---

[1]) Arons und Rubens, Wied. Ann. 42, 581; 44, 206. — [2]) Abegg und Seitz, Zeitschrift für physikalische Chemie, 29, 242.

und

$$\frac{K_2 - 1}{D_2\,(K_2 + 2)} = \frac{0{,}0027}{0{,}0026 \,.\, 3{,}0027} = 0{,}34.$$

Scharfe Übereinstimmung besteht also nicht, jedoch eine ziemlich weitgehende Annäherung[1]) und so sei noch auf eine letzte Beziehung hingewiesen, welche Guye hervorhob.

Indem:

$$d = \frac{K - 1}{K + 2} \quad \text{und} \quad K = N^2,$$

wird

$$d = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}$$

und der vom Molekulargewicht M wirklich eingenommene Raum M_v:

$$M_v = \frac{M}{D}\, d = \frac{N^2 - 1}{(N^2 + 2)\, D}\, M = MR,$$

was der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen entspricht. So erklären sich die additiven Beziehungen in dieser Molekularrefraktion dahin, daſs diese Gröſse das Maſs für die Raumerfüllung ist, und da dasselbe nach S. 39 auch mit den kritischen Koeffizienten T_k/P_k der Fall ist, stellt sich:

$$\frac{P_k MR}{T_k} = \text{konstant}$$

heraus, was in roher Annäherung zutrifft[2]):

	MR	T_k/P_k	Quotient
Hexan	28,62	16,92	1,69
Oktan	38,19	22,58	1,69
Dekan	47,46	28,32	1,68
Benzol	25,16	11,25	2,24
Toluol	33,2	14,28	2,32
Äthylbenzol	38,86	16,24	2,39
o-Xylol	41,52	17,09	2,43
p-Xylol	35,65	17,66	2,02
m-Xylol	37,82	17,3	2,19

Hier ist die Molekularrefraktion aus der Dielektricitätskonstante berechnet. Eine Andeutung über Molekulargewicht ist

[1]) Lebedew, Wied. Ann. 44, 304; Ratz, Zeitschr. f. physik. Chemie 94. — [2]) Altschul, Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 595. Nasini, ibid. 16, 249.

hiermit gegeben und bei den wahrscheinlich zum Teil doppelmolekularen Flüssigkeiten, Wasser, Methylalkohol, Essigsäure sinkt dementsprechend obiger Quotient auf 1,1 herab.

II. Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Wie bei der Behandlung der physikalischen Eigenschaften mit Rücksicht auf Beziehung zur Zusammensetzung, ist auch hier, wo es sich um die chemischen Eigenschaften handelt, eine Voraufgabe zu lösen, wodurch die betreffende Eigenschaft auf einen von den Umständen möglichst unabhängigen, zahlenmäfsigen Ausdruck zurückgeführt wird. Inwieweit dasselbe bei den physikalischen Eigenschaften möglich war, hat sich im vorhergehenden gezeigt; die Sachlage liegt, beim komplizierteren Charakter chemischer Eigenschaften, jetzt weniger günstig. Wie die Temperatur z. B. das Volum beeinflufst, ist in vielen Fällen, zumal bei den Gasen, bekannt; wie sie aber die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflufst, ist noch nicht befriedigend unter einheitlichen Gesichtspunkt gebracht. Dementsprechend werden die Beziehungen, um die es sich hier handeln wird, einen durchweg empirischen Charakter haben und oft sogar nur qualitativer Natur sein. Die Einteilung hat sich danach gerichtet und bezieht sich auf die Hauptregeln, die auf dem Gebiet der in Rede stehenden Beziehungen die Gesamtheit umfassen [1]).

§ 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, welche sie in einfachen binären Verbindungen

[1]) Auf eine sehr wichtige Bemerkung von Le Chatelier (Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Annales des Mines, 1888, p. 193) sei hier verwiesen. Danach würde die Dissociationsspannung und damit auch andere auf chemisches Gleichgewicht bezügliche Daten sich an Deprez-Trouton's Regel verknüpfen lassen. Für kohlensauren Kalk ist z. B. q/T, für die Temperatur, wobei die Dissociationsspannung gleich einer Atmosphüre ist, gleich 23,4 (q die molekulare Bildungswärme von kohlensaurem Kalk aus Kohlensäure und Kalk). Leider fehlt bis dahin genügendes Material für ausgedehnte Anwendung, die wohl in erster Linie bei den krystallwasserhaltigen Salzen zu versuchen wäre.

zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein. Am einfachsten zeigt sich das wohl in der Valenz, welche sich für Kohlenstoff in den einfachen binären Verbindungen, wie CH_4 als vier ergiebt; es war dann bekanntlich Kekulé, der diese Grundeigenschaft als auch in den komplizierten Verbindungen vorhanden zeigte, und so die Lehre von der chemischen Konstitution begründete.

§ 2. Die Elemente üben in deren Verbindungen auf andere Einflüsse aus, welche mit der Entfernung abnehmen und den ursprünglichen Charakter des beeinflufsten Elements abändern in einer Weise, die sich unter allgemeine Gesichtspunkte bringen läfst. Ein geeignetes Beispiel ist hier wohl die lockernde, reaktionsbeschleunigende Wirkung, welche eingetretener Sauerstoff in organischen Verbindungen ausübt, und veranlafst, dafs Umwandlungen fast immer in seiner Nähe stattfinden, so dafs z. B. bei Sprengung der Kohlenstoffbindung durch Oxydation von Ketonen, dieselbe immer am Kohlenstoffatom erfolgt, das den Ketonsauerstoff trägt.

§ 3. Bisweilen entstehen durch Gruppierung von Elementen ganz neue chemische Eigenschaften, die sich unter Anwendung der in den beiden vorigen Paragraphen angeführten Regeln nicht entfernt erwarten liefsen. Dies eigentümliche Verhalten zeigt sich z. B. im plötzlichen Auftreten eines stark basischen Charakters in den Ammoniumderivaten, wie $(H_3C)_4NOH$, welches sich bekanntlich dem Kalihydrat KOH zur Seite stellt.

§. 1. Die Elemente bringen die chemischen Eigenschaften, die sie in einfachen binären Verbindungen zeigen, in die komplizierten Derivate mit hinein.

Um diese erste Beziehung möglichst klar hervortreten zu lassen, handelt es sich zunächst um die Merkmale, durch welche sich in einfachen binären Verbindungen der chemische Charakter auszeichnet.

In erster Linie haben wir dann die Valenz; dieselbe wird,

zumal bei den Elementen, welche in der organischen Chemie eine Hauptrolle spielen, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in den verschiedensten Verbindungen so regelmäfsig unverändert wiedergefunden, dafs die Valenz bei Konstitutionsbestimmungen auf diesem Gebiet ein meist zuverlässiger Führer ist, und dieselbe deshalb in Heft II. Erwähnung fand.

In zweiter Linie ist dann die Gröfse der Affinität zu berücksichtigen, welche die Reaktionsrichtung und die Erscheinungen des chemischen Gleichgewichtes beherrscht; ihr einfaches Mafs findet sie öfters in der elektromotorischen Kraft, während die Wärmeentwickelung beim absoluten Nullpunkt damit zusammenhängt, dann aber die Verschiebung bedingt, welche die Gleichgewichte mit Temperaturänderung erfahren.

Charakteristisch sind in dritter Linie die Reaktionsgeschwindigkeiten, die aber, entsprechend dem neuen Faktor, der hineintritt, die Zeit, der einheitlichen Behandlung vom theoretischen Gesichtspunkte mehr Schwierigkeiten bieten, so dafs man hier auf ein allerdings stark angehäuftes empirisches Material angewiesen ist.

Wir wollen im nachstehenden versuchen, für die bestuntersuchten Elemente nach obigen Darlegungen den chemischen Charakter auf Grund des Verhaltens einfacher Verbindungen zu umschreiben und dann verfolgen, inwieweit derselbe in den komplizierten Derivaten wieder zum Vorschein kommt.

A. Der chemische Charakter der wichtigsten Elemente in deren einfachen Verbindungen.

1. Der positive oder Metall-, der negative oder Metalloidcharakter.

Bekanntlich spielen bei Beurteilung des chemischen Verhaltens eines Elements der sogen. negative und positive Charakter als einander gegenüberstehende Merkmale eine wichtige Rolle. Wohl aus Berzelius' elektrochemischen Auffassungen stammend, als wesentlich qualitativer Begriff, beginnt derselbe erst in neuerer Zeit der zahlenmäfsigen Behandlung fähig zu erscheinen.

Auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie ist jetzt wohl der Einblick am einfachsten und sind die positiven, metallischen Elemente, wie Kalium, dadurch ausgeprägt, dafs sie eine grofse Fähigkeit zur Bildung von positiven Ionen zeigen, was in wässeriger Lösung am klarsten zu Tage tritt; der negative oder Metalloidcharakter, z. B. beim Chlor, ist dann durch die entgegengesetzte Fähigkeit zur Bildung von negativen Ionen ausgeprägt. Man steht hierbei auf rein experimenteller Grundlage, falls z. B. der positive Charakter dadurch definiert wird, dafs derselbe bei Elektrolyse vorwiegend zur Ausscheidung am negativen Pol führt.

Ein direktes Mafs der Fähigkeit zur Bildung von positiven Ionen, d. i. zur Bindung von positiver Elektricität, bekommt man in der elektromotorischen Kraft, welche man zur Elektrolyse einer binären Verbindung verbraucht, vorausgesetzt, dafs diese Elektrolyse einfach in der Ueberführung von Ionen in den gewöhnlichen Zustand besteht und die Verbindung also in Lösung nur als freie Ionen vorhanden ist, wie es z. B. bei Chlorkalium in genügender Verdünnung der Fall sein würde. Die Elektrolyse besteht dann darin, dafs die Chlor- und die Kaliumionen, ihre negative resp. positive Elektricität abgebend, zu Chlor und Kalium werden, allerdings in Form von zweiatomigen Molekülen.

Hieraus geht wiederum unmittelbar hervor, dafs die oben erwähnten, bei Spaltung binärer Verbindungen aufzuwendenden elektromotorischen Kräfte additiver Natur sind, erhaltbar durch Summation von auf jedes Ion sich beziehenden Gröfsen, welche Nernst[1]) Zersetzungsspannungen nannte. Indem dieselbe für Wasserstoff willkürlich als Null angenommen wird, ergeben sich für normale Lösungen nach Neumann[2]) folgende Werte in Volt: Haftenergie für positive Elektricität:

	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cd	Fe	Tl	Ni	Co	Pb	Sn	Sb
+	2,58	1,47	1,28	1,06	0,74	0,38	0,33	0,3	0,22	0,22	0,17	0,16	0,13

	Bi	As	Cu	Ag	Hg	Pd	Pt	Au
	— 0,25	0,31	0,34	0,78	0,79	0,82	0,94	1,1

[1]) Berl. Ber. 30, 1547. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 14, 193; 27, 57.

Haftenergie für negative Elektricität:

Cl 1,31 Br 0,94 J 0,52,

was also der Thatsache entspricht, dafs z. B. Salzsäure durch eine elektromotorische Kraft von 1,31 Volt in normaler Lösung zerlegt wird, Magnesiumjodid durch $1{,}47 + 0{,}52 = 1{,}99$.

Diese Haftenergie bedingt einerseits die Richtung, welche eine Reaktion nehmen wird, falls eines der oben angegebenen Elemente mit der normalen Lösung einer der binären Verbindungen in Berührung kommt; Magnesium wird z. B. Zink aus dessen Halogenverbindungen vertreiben, sowie Chlor das Brom und Jod aus den Metallderivaten. Auch welche Grenze einer derartigen Verdrängung gestellt ist, läfst sich an Hand obiger Daten rechnerisch verfolgen.

In zweiter Linie erklären die obigen Daten, dafs binäre Verbindungen von Elementen, deren Haftenergie beim einen grofs für positive, beim anderen grofs für negative Elektricität ist, wie z. B. Natriumchlorid das Bestreben haben, in Ionen zu zerfallen, nach der Gleichung:

$$NaCl + (+) + (-) = (\overset{+}{Na}) + (\overset{-}{Cl})$$

und dafs dies in erster Linie zu erwarten ist dort, wo die Anziehung von negativer und positiver Elektricität eine geringe ist, in Medien mit hoher Dielektricitätskonstante also, wie Wasser.

Die Verbindungen der ausgeprägt negativen Elemente, wie Chlor, mit Wasserstoff werden also in einem solchen Medium zur Bildung positiver Wasserstoffionen führen, d. h. Säurecharakter aufweisen, während diejenigen der ausgeprägt positiven Elemente, wie Natrium, mit Hydroxyl zur Bildung negativer Hydroxylionen führen, d. h. Basencharakter zeigen werden.

2. Die Wärmeentwickelung bei einfachen Umwandlungen.

Die Affinitätsäufserungen lassen sich, wie früher erwähnt, messend verfolgen an Hand der Arbeit, welche eine Umwandlung leisten kann. Da im Allgemeinen die diesbezüglichen Daten fehlen, so ist man auf die begleitenden Wärmeentwickelungen an-

gewiesen, welche beim absoluten Nullpunkt dem obigen Arbeitswert entsprechen würden, bei gewöhnlicher Temperatur davon jedoch mehr oder weniger differieren, resp. gröfser sind als der betreffende Arbeitswert.

Ein direkter Vergleich läfst sich durchführen, falls man aus der Bildungswärme binärer Elektrolyte die Bildungswärme der Ionen, Ionisierungswärme [1]), berechnet, und dabei ebenfalls diejenige für Wasserstoff gleich Null nimmt; es ergiebt sich in gewöhnlichen Kalorien pro Grammion:

Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cd	Fe^{II}	Tl	Ni	Co
56,5	53,6	39,4	24,2	16,6	8,3	10,1	−1	7	7,6

Pb	Sn^{II}	Cu^{II}	Ag	Hg^{I}
−0,7	0,7	−8,9	−26,4	−20,7

für Bildung von positiven Ionen; und für diejenige von negativen:

Cl 39,9 Br 28,9 J 13,7,

woraus z. B. hervorgeht, dafs die Bildung von Salzsäure in wässeriger Lösung von 39,9 Kalorien begleitet ist, diejenige des Chlornatriums von 39,9 + 56,5 = 96,4.

Indem ein Volt pro Grammäquivalent in der Tabelle S. 81 und 82 23,09 Kalorien entspricht, können wir Arbeit und Wärme vergleichen und bekommen z. B. für Natrium $2{,}58 \times 23{,}09 = 59{,}6$ als Arbeit, gegen 56,5 als Wärme, für Chlor 30,2 gegen 39,9 u. s. w. Beim Vergleich beider Werte ist noch zu berücksichtigen, dafs die Arbeit oberhalb des absoluten Nullpunktes in hohem Grade von der Konzentration abhängt, indem die bei reversibeler Verdünnung auf $n$te Normalität geleistete Arbeit in Abzug kommt, im Betrag von $0{,}002\, T l n$ Kalorien pro Grammatom, was bei Zehntelnormalität 1,4 Kalorien entspricht.

Dies vorausgesetzt, wollen wir zunächst bemerken, was in den thermochemischen Daten für die Metallnatur charakteristisch ist. Diese tritt am besten beim Kalium zutage, für welches die folgenden Zahlen anzuführen sind, die sich auf Bindung von äquivalenten Mengen und nachherige Lösung in Wasser beziehen:

½ S, aq.	½ O, aq.	F, aq.	Cl, aq.	Br, aq.	J, aq.
55,6	82,3	113,1	101,2	90,2	75

[1]) Ostwald, Lehrbuch, 1893, 11, 953.

Charakteristisch und bei den typischen Metallen wiederkehrend ist das durch folgendes Symbol ausgedrückte Verhalten: $(M.S_{1/2}) < (M.O_{1/2}) < (M.F) > (M.Cl) > (M.Br) > (M.J)$, welche Beziehung auch noch bei den Metallen mit kleinsten thermochemischen Werten beibehalten bleibt, wie z. B. beim Silber:

$^1/_2$ S	$^1/_2$ O	F	Cl	Br	J
1,6	3	26,7	29,4	22,7	13,8

nur steht hier die Bindungswärme von Fluor nicht obenan, weil dieselbe sich auf das gelöste Salz bezieht, wofür die Zahlen beim Chlor-, Brom- und Jodsilber sich auf resp. 13,6, 2,4 und —13,1 stellen.

Ganz anders ist es bei den Elementen, die gewöhnlich als Nichtmetalle bezeichnet werden. Die darauf bezüglichen Daten seien zunächst tabellarisch mit Natrium als Metallvertreter zusammengestellt; die Zahlen beziehen sich wieder auf Bildung des Produktes in wässeriger Lösung, soweit dieselbe existiert:

	Na	H	$P_{1/3}$	$C_{1/4}$	$S_{1/2}$	$N_{1/3}$	$O_{1/2}$	Cl
$S_{1/2}$	51	4	—	— 7	0	—11	39	4
$O_{1/2}$	78	34	42	24	39	— 1	0	—4
Cl	96	39	25	5	4	—13	— 4	0
J	70	13	3	—	—	—	13	6
H	—	0	2	5	4	7	34	39
Na	0	—	—	—44 [1])	51	—	78	96

Zu bemerken ist:

Für Wasserstoff, dafs noch die relativen Beziehungen bestehen, wie bei den Metallen, dafs jedoch die Differenz zwischen thermischem Effekt bei Bindung von Sauerstoff und von Chlor eine kleinere ist, ja sogar ein Plus für die Sauerstoffbindung entsteht, falls nicht die Lösungswärme der Salzsäure (17) mit in Rechnung gezogen wird, wodurch der Wert für Chlor auf 39 — 17 = 22 fallen würde.

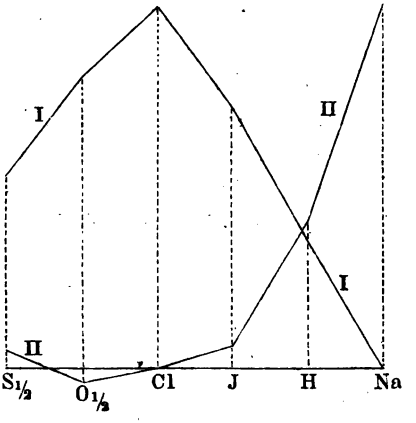
Beim Phosphor ist dieser gröfsere Wert für Sauerstoff vorhanden und die Differenz im selben Sinn erreicht beim Schwefel ein Maximum.

---

[1]) Bezieht sich auf die Bildung der Silberverbindung (Ag_2C_2) = —87,15. Centralbl. 1899, **11**, 583.

Weiter nach rechts gehend tritt ein zweites charakteristisches Merkmal auf, indem die Wärme bei Bindung von Wasserstoff ansteigt und bei Kohlenstoff und Schwefel derjenigen für Bindung von Chlor gleichkommt, danach bei Stickstoff, Sauerstoff und Chlor dieselbe übersteigt, und so hat sich allmählich beim ganz rechts gestellten Chlor das relative Verhältnis der Wärmegröfsen fast in jeder Hinsicht umgekehrt, wie die nebenstehende Fig. 4 zeigt, in der die Wärmewerte für Natrium und Chlor bei Bindung von Schwefel, Sauerstoff, Chlor, Jod, Wasserstoff und Natrium durch die Linien I und II dargestellt sind.

Fig. 4.



Wir fügen hinzu, dafs der Gegensatz, welcher nach früherem zwischen Natrium und Chlor sich in der Fähigkeit zur Bindung von Elektricität resp. Ionenbildung zeigte, sich in diesen Wärmewerten wiederholt und dafs die Wärmeentwickelung bei Bindung zweier Elemente mit deren Fähigkeit zur Bindung entgegengesetzter Elektricitäten gleichen Schritt hält. Man wäre aus diesem Anlafs geneigt, zu denken, dafs bei den kräftigen Affinitätsäufserungen die Elektricität eine Hauptrolle spielt, und dafs, während z. B. ein paar gleichartige Atome, wie Chlor im Chlormolekül, wesentlich durch deren direkte Wirkung aufeinander zusammengehalten werden, beim Chlornatrium z. B. dagegen Chlor und Natrium eine resp. negative und positive Ladung kräftig festhalten, die durch gegenseitige Anziehung dann das Ganze zusammenhält.

Es sei hinzugefügt, dafs beide entgegengesetzte, mit Elektricität zusammenhängende Affinitätsäufserungen gerade bei monovalenten Elementen am besten zum Ausdruck kommen und meistens mit kleinen Atomgewichten und grofsem Atomvolum, d. i. kleiner Massenwirkung, Hand in Hand gehen.

3. Fähigkeit zur Selbstbindung[1]).

Charakteristisch für die Affinitätsäufserung ist auch die mehr oder weniger vorhandene Fähigkeit der gleichartigen Atome, einander binden zu können. Bei monovalenten Elementen ist dieselbe offenbar beschränkt auf das Auftreten in zweiatomigen Molekülen, was bei den Metallen im allgemeinen nicht stattzufinden scheint (Heft II, S. 51), bei den Nichtmetallen dagegen allgemein, wiewohl bei den Halogenen die aus zwei Atomen bestehenden Moleküle bei hoher Temperatur zerfallen (Heft II, S. 18).

Bei den mehratomigen Elementen kann diese Fähigkeit sich in gröfserem Umfange zeigen, indem die Moleküle der Elemente selbst aus mehr als zwei Atomen bestehen, und auch die Verbindungen mehrere gleichartige zusammengebundene Atome enthalten können. Es sind wesentlich wieder besonders die Nichtmetalle, bei denen sich diese Fähigkeit zeigt und dann in sehr verschiedenem Grade.

Beim Kohlenstoff ist die Fähigkeit zur Selbstbindung am schärfsten ausgeprägt; in einer homologen Reihe sind nicht nur Glieder mit bis zu dreifsig und mehr aneinander gereihten Kohlenstoffatomen vorhanden, sondern diese Anhäufung bedingt auch nicht die geringste Andeutung einer verminderten Stabilität. Und auch dem freien Kohlenstoff ist nach S. 45 und 62 höchstwahrscheinlich ein vielatomiges Molekül beizulegen.

Daneben steht Silicium, jedoch schon weit vom Kohlenstoff entfernt, indem z. B. die neulich untersuchte Silicomesoxalsäure[2]):

$$HO_2Si.SiO.SiO_2H$$

mit nur drei aneinander haftenden Siliciumatomen bereits von Natron unter Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure verwandelt wird, in welcher Selbstbindung von Silicium nicht mehr anzunehmen ist.

Beim Schwefel geht die betreffende Fähigkeit bis zu einer gewissen Höhe; fünffach Schwefelkalium:

[1]) Van't Hoff, Ansichten über organische Chemie, II, 240. — [2]) Berl. Ber. 32, 1114.

KSSSSSK

ist z. B. existenzfähig; die entsprechende Säure spaltet aber alsbald Schwefel ab. Dann wies auch die Dichte des Schwefeldampfes (Heft II, S. 18, 52) auf eine Zusammensetzung S_8 hin, die jedoch bei hoher Temperatur sich in S_2 änderte.

Beim Sauerstoff schliefslich ist die Fähigkeit zur Selbstbindung noch weiter eingeschränkt und schon die Verbindungen, welche zwei zusammenhängende Sauerstoffatome enthalten, sind wenig beständig und der freie Sauerstoff, im Ozon, mit dreiatomigem Molekül, ist bekanntlich explosiv.

Es sei schliefslich bemerkt, dafs die Fähigkeit der Selbstbindung mit dem positiven und negativen Charakter derart zusammenhängt, dafs sie gerade bei den zwischenliegenden Elementen auftritt. Die Tabelle auf S. 84 bringt das klar zum Ausdruck: links und rechts, ausgeprägt positiv und negativ, stehen Natrium und Chlor, von denen ersteres in einatomigen Molekülen auftritt, während letzteres darin beim Erhitzen zerfällt; dann folgen Wasserstoff und Sauerstoff, welche ganz stabil in zweiatomigen Molekülen auftreten, wobei Sauerstoff auch als dreiatomig bekannt ist; dann folgen Stickstoff und Phosphor, von denen ersterer z. B. in der Stickstoffwasserstoffsäure (N_3H) zu drei Atomen gebunden vorhanden ist, während Phosphor in vieratomigen Molekülen auftritt. In der Mitte stehen dann Schwefel und Kohlenstoff.

Wie meistens, ist auch diese Affinitätsäufserung am kräftigsten bei kleinerem Atomgewicht, was der grofsen Fähigkeit zur Selbstbindung beim Kohlenstoff entspricht und dem verhältnismäfsig leichten Zerfall der zweiatomigen Jodmoleküle gegenüber der gröfseren Stabilität des Chlors in dieser Hinsicht.

4. Geschwindigkeit der Umwandlungen[1]).

Charakteristisch verschieden zeigen sich die Elemente durch die sehr weit auseinander gehende Leichtigkeit, mit der Reaktionen, bei denen Bindungen von diesen Elementen in Frage kommen,

[1]) Ansichten über organische Chemie, II, 224, 244.

stattfinden. Speciell der Kohlenstoff zeichnet sich in dieser Hinsicht durch eine ganz auffallende „Trägheit“ aus.

Schon in den einfachsten Fällen, beim Eingehen von Bindung mit anderen Elementen, zeigt sich diese Trägheit beim Kohlenstoff, zumal in seiner hohen Entzündungstemperatur. Wiewohl sehr kräftige Verwandtschaften bei dieser Oxydation wirksam sind, ist der Graphit bekanntlich vor derselben derart geschützt, dafs er als Schmelztiegel benutzt werden kann, während beim Diamant die Brennbarkeit überhaupt aus demselben Grunde erst spät entdeckt wurde.

Andererseits sind gerade vom Kohlenstoff Verbindungen bekannt, die, wie Acetylen, unter grofser Wärmeentwickelung zerfallen, und bei denen also beim Zerfall bedeutende Kräfte wirksam sind, die aber dennoch eine verhältnismäfsige, öfters sogar eine auffallend grofse Stabilität aufweisen. Damit hängt direkt zusammen, dafs gerade die Kohlenstoffverbindungen das Gebiet der Isomerieerscheinungen [1]) bilden, deren Existenz doch darauf beruht, dafs weniger stabile Formen sich halten. Sämmtliche der Formel C_6H_{14} entsprechende Kohlenwasserstoffe sind z. B. darstellbar und haltbar, während bei anorganischen Verbindungen, bei den der Formel PO_3NH_6 z. B. entsprechenden, nur zwei, Ammoniumphosphat und Hydroxylaminhypophosphit sich erhalten liefsen, von denen noch dazu letzteres sich allmählich zersetzte.

Dann ist, eben im Anschlufs an diese Trägheit, die Kohlenstoffchemie das Gebiet der langsamen Reaktionen und somit der Geschwindigkeitsbestimmungen, während schliefslich daran erinnert sei, dafs das wichtigste Princip der Konstitutionsbestimmung (Heft II, S. 77), welches sich darauf gründet, dafs bei Umwandlung ein Minimum von Bindungen gelöst werden, die unmittelbare Folge dieser hier betonten Trägheit ist.

Es läfst sich nicht verkennen, dafs auch diese letztere Eigentümlichkeit im Affinitätsverhalten mit dem positiven und negativen Charakter in Zusammenhang zu bringen ist. Ist derselbe ausgeprägt, so wird dadurch nach S. 82 Ionenbildung, resp. Spaltung

[1]) Hantzsch, Ann. der Chemie, 292, 340.

oder Lockerung gefördert, welche bei Salzen u. s. w. zu momentaner Umwandlung führt. Beim Kohlenstoff, der nach S. 84 gerade in der Mitte steht und sich neutral verhält, ist dieses die Umwandlung begünstigendes Moment abwesend.

Zusammenfassung.

Die obigen vier für die Affinitätsverhältnisse charakteristischen Merkmale der Elemente lassen sich aus einem einheitlichen Gesichtspunkte betrachten. Wir wählen dabei den sogen. positiven und negativen Charakter der Elemente zum Ausgang, und definieren denselben als Fähigkeit zur Bindung von resp. positiver und negativer Elektricität. Die extremen positiven und negativen Elemente, wie Natrium und Chlor, zeigen dann die kräftigsten Affinitätsäufserungen, was der Annahme nahe liegt, dafs die gebundenen entgegengesetzten Elektricitäten bei der chemischen Bindung mitwirken können. Bei den zwischenliegenden, weder ausgesprochen positiven noch negativen Elementen, wie Kohlenstoff, entwickelt sich dann öfters eine Fähigkeit zur Selbstbindung, welche den extremen Elementen abgeht. Die Fähigkeit zur Bindung von Elektricität hat dann als zweite Folge das freie Auftreten von an Elektricität gebundenen Atomen, Ionen, in Lösungsmitteln, welche z. B. die elektrische Anziehung abschwächen und eine grofse Dielektricitätskonstante aufweisen, wie Wasser; diese Spaltung oder Lockerung bedingt andererseits eine Reaktionsfähigkeit, welche den Verbindungen der zwischenliegenden Elemente abgeht, und bei den Kohlenstoffverbindungen die höchst charakteristische Trägheit in den Umwandlungen veranlafst. Sämtliche Affinitätsäufserungen zeigen sich dann durchwegs am kräftigsten bei kleinem Atomgewicht und grofsem Atomvolum, also bei geringer Dichte.

B. Affinitätsäufserungen der Elemente in den komplizierteren Verbindungen.

Nachdem im vorhergehenden dasjenige hervorgehoben wurde, was für die Affinitätsäufserung in einfachen Verbindungen charak-

teristisch ist, wollen wir nunmehr auf das Auftreten derselben in komplizierten Derivaten hinweisen. Der additive Charakter der Bildungswärme sei dabei zunächst betont und in zweiter Linie die Konstitution der explosiven Körper berücksichtigt.

1. Additiver Charakter der Bildungswärme.

Es ist in erster Linie Thomsen[1]), der die thermischen Erscheinungen auf organischem Gebiete auf die einfachen Vorgänge, Loslösen und Entstehen von Atombindungen, zurückzuführen gesucht hat. Bei Verwendung der kalorischen Daten zu diesem Zwecke ist dann einiges zu berücksichtigen.

Zunächst ist, falls die im Kalorimeter verfolgte Reaktion von Volumänderung begleitet ist und nicht in der Bombe vorgenommen wird, ein Teil des thermischen Effekts auf äufsere Arbeit zurückzuführen, und bekommt man deshalb eine vermehrte Wärmeentwickelung, falls die betreffende Reaktion unter Kontraktion erfolgt. Sehr einfach gestaltet sich die diesbezüglich anzubringende Korrektion, indem nur die bei Änderung des Gasvolums erfolgte Arbeitsleistung in Betracht kommt, wegen des geringen Betrages derselben bei Umwandlungen im flüssigen oder festen Zustand. Nehmen wir deshalb die Verbrennung des Kohlenoxyds als Beispiel:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Dieselbe ist bei konstantem Druck von einer Kontraktion begleitet, indem drei Moleküle sich in zwei verwandeln. Die dabei in Wärme verwandelte äufsere Arbeit entspricht pro Kilogrammmolekül:

$$APV = 2\,T \text{ Kalorien},$$

was also im obigen Falle aussagt, dafs bei Verbrennung von $2(12+16) = 56$ kg Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (17°):

$$2(273 + 17) = 580 \text{ Kalorien}$$

durch die Kontraktion als Wärme gewonnen werden, und also von der Verbrennungswärme abzuziehen sind, falls man die Zahl wünscht, welche sich auf den eigentlichen chemischen Vorgang

[1]) Thermochemische Untersuchungen, IV, 237.

bezieht. Handelt es sich um Grammmoleküle, wie bei den hier angeführten und anzuführenden Daten, so ist für jedes verschwindende Gasmolekül 0,58 Kalorie in Abzug zu bringen, resp. bei Neubildung hinzuzuzählen.

Ein zweites, der Gröfse nach viel wichtigeres Moment ist die Berücksichtigung des jeweiligen Aggregatzustandes, da dessen Änderung einen sehr bedeutenden kalorischen Effekt in sich schliefst, indem z. B. das Festwerden des Wassers pro Grammmolekül $0{,}08 . 18 = 1{,}44$ Kalorien entwickelt und die Verdampfung $0{,}6 . 18 = 10{,}8$. Beim Zahlenvergleich hat Thomsen sich auf den Gaszustand bezogen. Der direkte Weg zur Beurteilung eines additiven Charakters, ausgehend von der Bildungswärme der einfachen binären Verbindungen, ist dann auf organischem Gebiet wegen Nichtflüchtigkeit des Kohlenstoffs unzugänglich und so sind dann die indirekten Merkmale der Additivität zum Ausgang gewählt.

In erster Linie zeigen Isomeren nahezu gleiche Verbrennungswärme, wie z. B.:

Propylalkohol 498,6, Isopropylalkohol 493,3,

während das Nichtzutreffen bei Essigsäure:

Essigsäure 225,4, Ameisensaures Methyl 248,1,

wohl zum Teil den im Dampf vorhandenen Doppelmolekülen zuzuschreiben ist, deren Spaltung Wärme absorbiert und also die Verbrennungswärme vermindert.

Gleiche Differenzen in der Zusammensetzung entsprechen dann nahezu gleichen Differenzen in der Verbrennungswärme, wie sich z. B. in einer homologen Reihe zeigt (die Kohlenwasserstoffe sind als Gas oder Dampf verbrannt, das gebildete Wasser wird flüssig erhalten):

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
	211,9	370,4	529,2	687,2	847,1
Differenz	158,5	158,8	158	159,9	

Übergeht man jetzt von der Verbrennungswärme auf die Bildungswärme, unter Anwendung des Satzes, dafs die Umwandlungswärme gleich ist der Summe der Bildungswärmen von den

Produkten, vermindert um die entsprechende Summe von den ursprünglich vorhandenen Körpern, so ergiebt z. B. die Verbrennung von CH_4:

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O + 211{,}9 \text{ Kalorien.}$$
$$211{,}9 = (C.O_2) + 2(H_2.O) - (C.H_4),$$

worin $(C.O_2)$ und $(H_2.O)$ die Wärme darstellen, entwickelt bei der Bildung von 44 g Kohlensäure und 18 g Wasser aus den Elementen; dieselbe beträgt (Kohlenstoff als Diamant):

$$(C.O_2) = 94{,}3, \qquad (H_2.O) = 67{,}4,$$

also:

$$(C.H_4) = 94{,}3 + 134{,}8 - 211{,}9 = 17{,}2,$$

was nunmehr aussagt, dafs die Bildung von 16 g Methan aus Diamant und Wasserstoff 17,2 Kalorien entwickeln würde. Entsprechend wird für die ganze homologe Reihe gefunden:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
	17,2	20,4	23,3	26	28,8
$14{,}3 + 2{,}9\,n =$	17,2	20,1	23	25,9	28,8.

Der additive Charakter kann nun rein empirisch zum Ausdruck gebracht werden, indem auf Grund desselben ein Wert für Kohlenstoff und für Wasserstoff ermittelt wird. Da für die Differenz im Mittel:

$$CH_2 = 2{,}9$$

gefunden ist, wird:

$$H_2{=}CH_4{-}CH_2 = 17{,}2 - 2{,}9 = 14{,}3$$
$$C{=}CH_2{-}H_2 = 2{,}9 - 14{,}3 = -11{,}4,$$

somit:

$$C_nH_{2n+2} = -11{,}4\,n + (n+1)\,14{,}3 = 14{,}3 + 2{,}9\,n.$$

In diesem, die obigen Daten zwar wiedergebenden Ausdruck ist jedoch ein sehr wesentliches Moment übersehen, da von vornherein die Wärmeentwickelung nicht einfach von den Bestandteilen, sondern von der Art der Bindung abhängt, wie jede Umwandlungswärme beweist, wobei nach unseren Auffassungen schliefslich nur die gegenseitigen Bindungen sich ändern.

Dies berücksichtigend, entstehen bei Bildung der obigen Kohlenwasserstoffe Bindungen von Kohlenstoff an Kohlenstoff (C—C) und von Kohlenstoff an Wasserstoff (C—H) und jetzt wird,

unter Annahme konstanter Werte für die Wärme beim Entstehen dieser Bindung für CH_4:

$$4\,(C—H) = 17{,}2, \quad \text{also} \quad (C—H) = 4{,}3$$

für C_5H_{12}:

$$4\,(C—C) + 12\,(C—H) = 28{,}8 \quad \text{also} \quad (C—C) = -5{,}7$$

wodurch für C_nH_{2n+2}:

$$(n-1)\,(C—C) + (2n+2)\,(C—H) = -5{,}7\,(n-1) + 4{,}3\,(2n+2) = 14{,}3 + 2{,}9\,n.$$

Wiewohl der frühere Ausdruck mit diesem und den Daten übereinstimmt, zeigt sich dieser letztere sofort überlegen beim Übergang auf Verbindungen derselben zwei Elemente, jetzt aber mit anderer, resp. doppelter oder dreifacher Bindung.

Für das Äthylen, $H_2C{=}CH_2$:

$$(C_2 . H_4) = -10,$$

würde der obige Ausdruck zu $2 . 2{,}9 = 5{,}8$ führen. Bei Berücksichtigung der Bindungen ist nur für die doppelte Kohlenstoffbindung:

$$(C{=}C) = -10 - 4\,(C—H) = -10 - 4 . 4{,}3 = -27{,}2$$

einzusetzen und sämtliche Kohlenwasserstoffe mit doppelten Bindungen sind ins Bereich der Formel gebracht.

Ebenso bei dreifacher Bindung unter Berücksichtigung des Wertes für Acetylen $HC{\equiv}CH$:

$$(C_2 . H_2) = -53{,}2,$$

also:

$$(C{\equiv}C) = -53{,}2 - 2\,(C—H) = -53{,}2 - 2 . 4{,}3 = -61{,}8.$$

Die Übereinstimmung des so erhaltenen Ausdruckes berechtigt eine versuchsweise Konstitutionsbestimmung, wofür das Benzol als Beispiel gewählt sei.

Beim isomeren Dipropargyl mit festgestellter Konstitution:

$$HC{\equiv}C . CH_2 . CH_2 . CH{\equiv}CH,$$

wurde gefunden $(C_6 . H_6) = -113{,}4,$

während die Rechnung in guter Übereinstimmung ergiebt:

$$2\,(C{\equiv}C) + 3\,(C—C) + 6\,(C—H) = -2 . 61{,}8 - 3 . 5{,}7 + 6 . 4{,}3 = -114{,}9.$$

Für Benzol wurde die Bildungswärme festgestellt auf:

$$(C_6 . H_6) = -17{,}1$$

und, indem $6(C—H) = 6 . 4{,}3 = 25{,}8$ entspricht, bleibt für die Kohlenstoffbindungen $-17{,}1 - 25{,}8 = -42{,}9$.

Bei abwechselnder Doppel- und einfacher Bindung wäre zu erwarten:

$$3(C=C) + 3(C—C) = 3(-27{,}2 - 5{,}7) = -98{,}7,$$

bei neun einfachen Bindungen, wie in der centrischen Formel (Heft II, S. 88):

$$9(C—C) = -9 . 5{,}7 = -51{,}3,$$

was dem gefundenen Wert sehr nahe kommt.

Vollkommen scharf sind jedoch die Beziehungen nicht, was auch kaum zu erwarten ist, indem, wie nachher ausführlich zu erörtern, der Eintritt von Elementen auf den Affinitätscharakter anderer Einfluſs ausübt und so sehen wir z. B. das Eintreten neuen Chlors in Methan von allmählich abnehmender Wärmetönung begleitet, je nachdem schon Atome dieses Halogens eingetreten sind, wie folgende Bildungswärmen zeigen:

	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4
	17,2	19,2	24,6	20,9	17,8
Differenz	+ 2	+ 5,4	− 3,7	− 3,1	

2. Konstitution der explosiven Stoffe.

Explosivstoffe sind bekanntlich dadurch charakterisiert, daſs sie eine plötzliche Druckentwickelung veranlassen können. Handelt es sich dabei um eine chemische Reaktion, so verlangt man, daſs dieselbe schnell vor sich geht, und von einer groſsen Volum- und Temperaturzunahme begleitet ist. In Heft I, S. 248, wurden die in dieser Beziehung wesentlichen Faktoren erörtert und der Geschwindigkeit auf S. 245 und 251 Erwähnung gethan. Wir wollen uns nunmehr auf den Druck beschränken und speciell auf die Rolle der Wärmeentwickelung, indem wir bemerken, daſs der Druck theoretisch an folgende Beziehung geknüpft ist:

$$P = \frac{V_2}{V_1}(1 + \alpha t),$$

worin V_1 und V_2 das Volum, vor und nach Explosion bei 0° und einer Atmosphäre, t die Temperatursteigerung infolge der Wärmeentwickelung bei konstantem Volum.

Indem V_2/V_1 nur grofs ausfallen kann, falls das Produkt der Explosion gasförmig ist, sind in Bezug auf den Effekt zwei Kategorien zu unterscheiden, je nachdem der Faktor V_2/V_1 stark ins Gewicht fällt oder nicht. Ersteres findet statt, falls der Explosivstoff flüssig oder fest ist, letzteres beim gasförmigen Ausgangsmaterial. Im ersteren Falle, wie beim Schiefspulver, beträgt der Faktor V_2/V_1 allein schon unweit tausend, im letzteren, wie beim Knallgas, ist derselbe meistens unweit eins, kann auch kleiner sein, beispielsweise beim Knallgas zwei Drittel und so mifst sich der Druck im ersten Fall nach Tausenden, im anderen nach einigen bis zwanzig Atmosphären, die wesentlich nur dem Faktor $1 + \alpha t$ zuzuschreiben sind. Die praktisch verwendeten Explosivstoffe gehören also nur der ersten Kategorie an, sind somit feste oder flüssige Körper, die bei Verwandlung Gase bilden, unter bedeutender Wärmeentwickelung.

Gehen wir jetzt mit Rücksicht auf die Zusammensetzung und den Zusammenhang zwischen Konstitution und Explosivität die verschiedenen in Betracht kommenden Körper nach, und fangen wir mit den einfachsten an, so ergiebt sich folgender Überblick:

a) einfache explosive Stoffe;
b) explosive Mischungen;
c) praktisch angewendete Explosivstoffe.

a) Einfache explosive Stoffe.

Wir wollen zunächst, unabhängig davon, ob wirkliche Explosivität vorliegt, die einfacheren Körper zusammenstellen, welche einer Verwandlung unter Wärmeentwickelung fähig sind. Die Hauptbedingung der Explosivität ist dann gegeben, und nur aufzusuchen, welche Umstände dieselbe zur Entfaltung bringen.

Der erste, in Bezug auf die Zahl der eine Rolle spielenden Elemente, ist dann wohl das Ozon (O_3), welches im flüssigen Zustand der Explosion unter Bildung von Sauerstoff (O_2) fähig ist,

unter einer Wärmeentwickelung, die beim Gas 36 Kalorien pro 48 g (O_3) beträgt.

Daneben stellen sich dann, als jetzt einfachste, die binären Verbindungen, welche nacheinander anzuführen sind, unter Beifügung der Bildungswärme aus den Elementen:

Wasserstoffverbindungen:

$(Sb.H_3) = -82$, $(As.H_3) = -44$, $(H_2O.O) = -23$[1]);

Sauerstoffverbindungen:

$(N.O) = -22$, $(Cl_2.O) = -18$;

Stickstoffverbindungen:

$(N_3.H) = -62$[2]), $(N.Cl_3) = -39$, $(N.S) = -32$,
$(N.Se) = -43$;

Kohlenstoffverbindungen:

$(C_2.H_2) = -53$, $(C.S_2) = -22$, $(C_2.N_2) = -71$,
$(C_2.Ag_2) = -87$[3]).

Die Explosion tritt je nach dem betreffenden Körper unter verschiedenen Bedingungen ein, bei den meisten festen und flüssigen Verbindungen durch mechanischen Stofs, so bei NCl_3, N_3H, C_2H_2 u. s. w.; durch den äufserst heftigen Stofs, den eine Explosion selbst, z. B. die des Knallquecksilbers, veranlafst, zerfallen dann N_2C_2, AsH_3 und C_2H_2 als Gase; durch Wärme explodieren Cl_2O, O_3, H_2O_2; durch plötzliches Zusammendrücken, also durch Stofs und Wärme, N_2O[4]); dann sind bekanntlich auch Licht und der elektrische Funken unter Umständen auslösende Faktoren.

Wir können die hiermit vorliegenden Daten schon verwenden, um einen ersten Einblick in die Konstitution explosiver Körper zu gewinnen, und darthun, dafs bestimmte Atombindungen den explosiven Charakter veranlassen.

Bei den Elementen spielt die Bindung gleichartiger Atome eine Rolle, indem dieselbe öfters einer gezwungenen Lage entspricht. Sind dieselben monovalent, so ist eine derartige Bin-

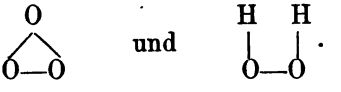
[1]) Die Bildungswärme bezieht sich hier auf Bildung aus Wasser und Sauerstoff. — [2]) Berl. Ber. 32, 1399. — [3]) Centralblatt, 1899, 11, 583. — [4]) Berthelot, Matières explosives, 1, 114.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

dung in den Derivaten ausgeschlossen. Dagegen sieht man z. B. beim zweiatomigen Sauerstoff das Auftreten eines Komplexes:

O—O

zum leichten Zerfall führen. Obige Tabelle enthält derartige Fälle schon im Ozon und Wasserstoffsuperoxyd:



Bei allen Superoxyden, z. B. Acetylsuperoxyd:

$$(C_2H_3O)\ O—O\ (C_2H_3O),$$

finden wir aber diese Leichtzersetzlichkeit wieder.

Beim dreiwertigen Stickstoff ist es speciell die Gruppierung:

N=N,

welche unter grofser Wärmeentwickelung aufgehoben wird. In den obigen Daten liegt davon ein Beispiel vor in:

Wir finden dieselbe explosive Zersetzlichkeit in den Diazokörpern vor, z. B. im Diazobenzolnitrat:

$$(C_6H_5)\ N = N\ (ONO_2).$$

Beim quadrivalenten Kohlenstoff schliefslich ist es die Bindung:

C≡C,

welche wesentlich Explosivität veranlafst und auch schon auf S. 93 als eine unter beträchtlicher Wärmeabsorption zu Stande kommende angeführt wurde. Die Tabelle S. 96 enthält derartige Körper:

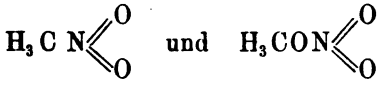
HC≡CH und AgC≡CAg.

Auch die hiermit zusammenhängende Explosivität findet sich in den von Baeyer untersuchten Polyacetylenderivaten[1]) wieder, wie z. B. in Dijoddiacetylen, C_4J_2.

Die Bindungen zweier Elemente, welche Explosivität veranlassen, finden sich in obiger Tabelle im Wesentlichen vor und es seien nur einige wichtige, mehr komplizierte Körpergruppen vorgeführt, die sich an jene anschliefsen.

[1]) Berl. Ber. 18, 2276.

Die gezwungene Lage bei Bindung von Stickstoff an Sauerstoff, welche obige Tabelle in der negativen Bildungswärme des Stickstoffoxyds zeigt, kommt zum wiederholten Ausdruck in den Nitrokörpern und Nitraten, welche wie Nitromethan und Methylnitrat:



die Nitrogruppe NO_2 enthalten.

Die gezwungene Lage des an Chlor gebundenen Sauerstoffs äufsert sich in der Explosivität der Chlorate und Perchlorate, welche alle die Chlorsauerstoffbindung enthalten.

Wir fügen hinzu, dafs die Bindung von Kohlenstoff an Stickstoff, welche im Cyan Explosivität veranlasst, auch in den wahren Nitrokörpern, wie Nitromethan, enthalten ist, während die Bindung von Kohlenstoff an Silber im obigen C_2Ag_2 auch in Knallsilber, $NCCAg_2NO_2$, z. B. auftritt.

Stellen wir nunmehr sämtliche explosive Bindungen zusammen:

O—O,	N=N,	C≡C,	
H—Sb,	H—As,	O—N,	O—Cl,
N—Cl,	N—S,	N—Se,	
C—S,	C—N,	C—Ag.	

b) Explosive Mischungen.

Zwei Elemente. Im obigen wurde als wichtige Veranlassung der Explosivität die gezwungene Lage von bestimmten Atombindungen hervorgehoben, deren Loslösung dann die plötzliche Umwandlung veranlafst. Umgekehrt kann eine Mischung zur Explosion führen durch die gebotene Gelegenheit zu neu auftretenden Atombindungen. Nehmen wir auch hier zunächst die einfachsten Fälle vor, so sind es die Mischungen zweier Elemente, die unter grofser Wärmeentwickelung sich verbinden können und dabei gasförmige Produkte liefern, speciell falls die ursprünglichen Elemente fest oder flüssig in Anwendung kommen. Mischbarkeit, Wärmeentwickelung, Umwandlung in Gase und flüssiger oder

fester Anfangszustand sind also wesentlich. Die Auswahl in Bezug auf Wärmeentwickelung läfst sich aus der Tabelle auf S. 84 entnehmen. Bei den Metallen liegen die höchsten Werte für deren Mischung mit Fluor, Chlor, Sauerstoff und Schwefel; dieselben kommen aber nicht in Betracht wegen Nichtflüchtigkeit der Produkte. Von den Nichtmetallen, die also nur zu berücksichtigen sind, stehen deren folgende Mischungen in erster Linie:

$(H_2.O) = 69$, $(H.Cl) = 22$, $(H.F) = 37$, $(C.O_2) = 97$.

Thatsächlich liegen hier auch bekannte explosive Mischungen, Knallgas und Chlorknallgas, vor. Die Mischung von Fluor und Wasserstoff verwandelt sich jedoch schon spontan in Fluorwasserstoff, während Kohlenstoff und Sauerstoff die Mischbarkeit abgeht.

Der letzte Faktor, der die praktische Anwendbarkeit bedingt, der ursprüngliche flüssige oder feste Zustand, fehlt in den vier obigen Fällen, läst sich jedoch durch Verflüssigung der betreffenden Gase hineinbringen, was für Kohlenstoff-Sauerstoff verwirklicht wurde, indem man letzteren als flüssige Luft mit fein verteiltem Kohlenstoff mischt. Hier liegt thatsächlich ein praktisch verwendeter Sprengstoff vor[1]).

Drei Elemente. Durch geeignete Kombination der zwei angeführten Momente, gezwungene Lage von vorhandenen Bindungen, Neubildung von kräftigen Bindungen, läfst sich die Wirksamkeit der explosiven Mischung erhöhen, indem man drei geeignet gewählte Elemente A, B und C ins Spiel treten läfst, so dafs z. B. die Bindung von A und B unter bedeutender Wärmeentwickelung aufgehoben wird, die von A oder resp. und B mit C unter bedeutender Wärmeentwickelung entsteht. Übersehen wir an Hand der früheren Daten die verschiedenen Möglichkeiten.

Von den Fällen, in denen C sich mit einem der Elemente A und B unter grofser Wärmeentwickelung verbindet, wären hervorzuheben:

$$NO + H_2 = N + H_2O, \qquad W = 69 + 22 = 91,$$
$$2N_3H + {}^1/_2O_2 = 3N_2 + H_2O, \qquad W = 69 + 2.62 = 193.$$

[1]) Bujard, Leitfaden der Pyrotechnik, 1899, S. 189.

Von den Fällen, worin C sich mit beiden Elementen A und B unter grofser Wärmeentwickelung verbindet, nennen wir:

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2, \quad W = 97 + 2.71 + 22 = 261,$$
$$C_2H_2 + {}^5/_2\,O_2 = 2\,CO_2 + H_2O, \quad W = 2.97 + 69 + 53 = 316.$$

Wird statt Sauerstoff Ozon angewendet, so steigt offenbar der Effekt bedeutend:

$$CS_2 + 2\,O_3 = CO_2 + 2\,SO_2, \quad W = 261 + 2.36 = 333,$$
$$C_2H_2 + {}^5/_3\,O_3 = 2\,CO_2 + H_2O, \quad W = 316 + {}^5/_3\,36 = 376,$$

und so wäre wohl die flüssige Mischung von Acetylen und Ozon eine der voraussichtlich wirkungsvollsten Kombinationen.

Vier Elemente. Noch eine andere Möglichkeit knüpft sich an die obigen an, indem zwei Elementenpaare in Form von Verbindungen AB und CD, die beide unter Wärmeentwickelung zerfallen, so gewählt werden, dafs z. B. A mit C oder resp. und B mit D unter möglichst grofser Wärmeentwickelung sich verbinden. Als Beispiel einer derartigen Combination läfst sich aus obigem entlehnen:

$$4\,Cl_2O + C_2H_2 = 3\,Cl_2 + 2\,ClH + 2\,CO_2,$$
$$W = 2(22 + 97) + 4.18 + 53 = 363.$$

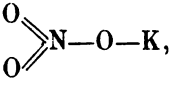
c) Praktisch angewandte Explosivstoffe[1]).

Die oben aus thermischen Gründen als geeignet vorgeführten Mittel, deren Effekt zum Teil wohl denjenigen der jetzt angewandten Explosivstoffe übertreffen dürfte, sind dennoch öfters ungeeignet durch die grofse Gefahr in der Handhabung und so tritt als praktische Bedingung die gefahrlose Handhabung hinzu. Von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir nach einander die festen Mischungen, die flüssigen Mischungen und die komplizierten Verbindungen betrachten.

α) Feste Mischungen (schwarzes Schiefspulver). Ziemlich gefahrlos sind im allgemeinen die festen Mischungen, weil im festen Zustande die Homogenität der Mischung und innere

[1]) Guthmann, Die Explosivstoffe. 1895.

Berührung der Bestandteile niemals vollkommen sind; erstere wird durch feine Verreibung, letztere durch Pressen oder vorübergehendes Schmelzen und Erstarren gefördert. Das wichtigste zu dieser Kategorie gehörige Beispiel ist wohl das gewöhnliche, aus Schwefel, Kohle und Salpeter bestehende Schiefspulver. Der explosive Reaktionsmechanismus erklärt sich dahin, dafs im Salpeter:



der Sauerstoff an Stickstoff gebunden, nach S. 96 in gezwungener Lage befindlich ist; demselben wird das Element Kohlenstoff angeboten, das nach S. 98 unter denjenigen, welche flüchtige Oxydationsprodukte bilden, in Bezug auf Wärmeentwickelung in erster Linie steht. Dem Kalium ist dann durch das feste Element, mit dem es sich unter gröfster Wärmeentwickelung vereinigt, dem Schwefel, Gelegenheit zur Abtrennung geboten, wonach die Umwandlung in folgender Weise vor sich ginge:

$$2\,NO_3K + S + 3\,C = 3\,CO_2 + K_2S + N_2.$$

Diesem Ausdruck entspricht thatsächlich das Mischungsverhältnis; durch unvollkommene Mischung finden jedoch lokal andere Umwandlungen statt.

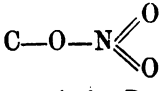
β) Flüssige Mischungen. Die festen Mischungen haben, neben den erwähnten, noch den anderen Nachteil, dafs die Umwandlung, wegen mangelhafter Mischung und Berührung, sich nicht schnell fortpflanzen kann, und nur die mit einigen Metern in der Sekunde sich fortpflanzende allmähliche Entzündung, nicht aber die sich mit mehr als 1000 m fortpflanzende Explosionswelle (Heft I, S. 247) zur Ausbildung kommen kann. Der dadurch entstehenden Gefahr in der Handhabung flüssiger Explosivstoffe läfst sich auf verschiedenen Wegen vorbeugen. Die Mischung an Ort und Stelle ist z. B. bei Kohlenstoff und flüssiger Luft angewendet, und vielleicht würde das jetzige Verfügen über tiefe Temperaturen und flüssige Gase noch manch bedeutend bessere Mischung, wie z. B. auf S. 99 erwähnt, zugänglich machen. Hinzuzufügen ist, dafs, falls einer der Bestandteile Kohlenstoff enthält, die Trägheit

der Kohlenstoffbindung (S. 88) der Haltbarkeit zu Gute kommt, wiewohl sie die Entwickelung der Explosionswelle nicht verhindert. Erwähnt sei z. B., dafs eine Mischung von Äther und bis 70 Proz. Wasserstoffsuperoxyd ganz gefahrlos aufbewahrt und von den Zahnärzten benutzt wird, wiewohl derselbe unzweifelhaft einer heftigen Explosion fähig ist.

γ) Kompliziertere Verbindungen (rauchloses Schiefspulver). Die durch Anwendung von Dynamit eingeleitete Explosivtechnik gründet sich theoretisch auf das Zusammenbringen der oben erwähnten, die Explosion bedingenden Komplexe, jedoch statt gemischt, in dem weit innigere Berührung mit sich bringenden Zustande chemischer Bindung, mit anderen Worten, die Nitrogruppe, welche beim schwarzen Schiefspulver im Salpeter mit Kohlenstoff gemischt vorhanden war, ist im Dynamit u. a. an Kohlenstoff mehr oder weniger lose gebunden.

Auf anorganischem Gebiete fallen in diese Kategorie die Ammoniaksalze von leicht Sauerstoff abgebenden Säuren, wie Überchlorsäure. Praktische Verwendung fanden dieselben nicht, und zwar dadurch, dafs explosive anorganische Verbindungen durch die leicht eintretende Reaktion gefährlich in der Handhabung sind. Die S. 88 betonte Trägheit der Kohlenstoffbindung erlaubt aber bei organischen Verbindungen die Anhäufung einer sehr grofsen Menge latenter Energie, verhältnismäfsig ohne gröfsere Gefahr.

In erster Linie kommen dann die Nitrate oder sogenannte Nitrokörper, welche sämtlich den Komplex:



ein- oder mehrmal enthalten, wie im Dynamit, d. h. mit Kieselguhr gemischten Nitroglycerin:

$$H_2C(ONO_2)CH(ONO_2)CH_2(ONO_2),$$

in der Schiefsbaumwolle, welche eine aus noch mehr Kohlenstoffatomen bestehende Kette enthält, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, oder in der Sprenggelatine, einer Lösung von Schiefsbaumwolle in Nitroglycerin, schliefslich in anderen sogen. rauchlosen Schiefspulvern.

Die Ursache der Explosivität liegt auf der Hand; es wird dem an Stickstoff gebundenen, nach S. 96 in gezwungener Lage befindlichen Sauerstoff Kohlenstoff und Wasserstoff angeboten. Und offenbar werden diejenigen Kombinationen am wirksamsten sein, welche dem Sauerstoff eine gerade genügende Menge Kohlenstoff und Wasserstoff anbieten. Die Nitrate der einatomigen Alkohole enthalten davon im Überschuss:

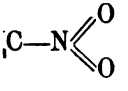
$$H_3CONO_2 = CO_2 + H_2O + H.$$

Beim zweiatomigen Glycoll ist die Menge gerade genügend:

$$H_2CONO_2H_3CONO_2 = 2CO_2 + 2H_2O.$$

Beim Glycerin schon etwas gering, und bei der Schiefsbaumwolle noch mehr, so dafs im Glycollnitrat hier der Höhepunkt erreicht wäre.

Aus theoretischen Gründen überlegen sind noch die geeignet gewählten wahren Nitrokörper, welche die Gruppierung:



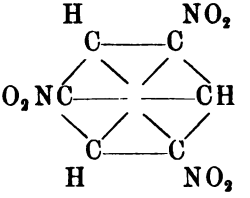
enthalten. Sie bieten den Vorteil der Nitrate, den Sauerstoff in gezwungener Lage zu enthalten; dann aber ist auch der Kohlenstoff, statt wie oben schon teilweise an Sauerstoff gebunden zu sein, an Stickstoff gebunden, was nach den Daten für Cyan auf S. 96 ebenfalls einer gezwungenen Lage entspricht. Suchen wir auch hier den geeignetsten Körper, in welchem also dem Sauerstoff gerade genug Kohlenstoff angeboten wird, so wäre es das bis dahin unbekannte Dinitroacetylen:

$$NO_2CCNO_2 = 2CO_2 + N_2,$$

welchem noch die gezwungene dreifache Bindung zu Gute käme. Weniger geeignet, aus diesem Grunde, wäre schon das ebenfalls unbekannte Hexanitrobenzol, wiewohl auch hier der Kohlenstoff gerade allen vorhandenen Sauerstoff zu verbrennen vermag. Das Trinitrobenzol steht in dieser Hinsicht wiederum etwas nach:

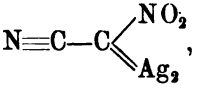
$$C_6H_3(NO_2)_3 = 6CO + 3H,$$

daneben Pikrinsäure:



welche als Explosivstoff unter dem Namen Lyddit und Melinit benutzt wird. Wesentlich dabei ist, dafs, um diesem bekanntlich festen Körper den geeigneten inneren Zusammenhang und Explosionsfähigkeit zu geben, derselbe vorher geschmolzen wird.

In dritter Linie sind noch Körper, wie Knallquecksilber und Knallsilber, zu erwähnen:



in welchen, neben dem obigen Momente, noch die gezwungene Lage der Bindung von Kohlenstoff an Schwermetalle (S. 96) eine Rolle spielt. Im Knallquecksilber erhöht die Flüchtigkeit des Metalls offenbar den Effekt, und zwar nach der Gleichung:

$$N_2C_2HgO_2 = 2\,CO + {}^1/_2\,N_2 + Hg,$$

um etwa 40 Proc.

§. 2. Der durch eintretende Elemente auf andere schon in der Verbindung vorhandene ausgeübte Einfluſs.

Der Einfluſs, welchen eintretende Elemente auf das Verhalten der Verbindung ausüben, tritt in erster Linie hervor bei Umwandlungen, welche Bindungsänderungen dieses Elementes veranlassen; diese wurden im vorhergehenden Paragraphen angeführt. Dann aber hat jener Eintritt noch einen weiteren Einfluſs, welcher sich zeigt, falls im Molekül anderweitige Bindungen zum Zerfall kommen können, und im allgemeinen nimmt dieser Einfluſs mit der Entfernung ab. Diese Einflüsse zeigen sich am besten auf organischem Gebiet und lassen sich unter einige, allerdings öfters nur qualitativ erprobte Regeln zusammenbringen, von

denen viele sich wiederum um die Hauptthatsache gruppieren, dafs ein Element seine Elektroaffinität an die Atomgruppe mitteilt, in der es auftritt, und also deren Fähigkeit zur Bindung von positiver und negativer Elektricität erhöht oder vermindert, mit allen früher beschriebenen Folgen; gewöhnlich wird dies dahin ausgedrückt, dafs die Gruppe einen mehr oder weniger ausgeprägten positiven oder negativen Charakter bekommt. Wir wollen zunächst dieses Hauptmoment hervorheben, das sich wesentlich auf dem Gebiete der Gleichgewichte verfolgen läfst, und dann die anderweitigen specifischen Einflüsse zusammenstellen, die sich vornehmlich in Geschwindigkeitsänderungen äufsern.

A. Übertragung der Elektroaffinität, resp. des positiven oder negativen Charakters auf die Gruppe, in die das Element eintritt.

Wir wollen zunächst hervorheben, dafs, da es sich wesentlich um organische Verbindungen handeln wird, der Kohlenstoff mit Rücksicht auf den sogen. positiven oder negativen Charakter ziemlich indifferent, also wenig geneigt ist, als Ion aufzutreten. Der negative oder positive Einfluſs von gebundenen Elementen kann sich demnach in ziemlich vollem Umfange geltend machen. Derselbe bedingt, falls negativ, die Bildung von positiven H-ionen, also Säurecharakter, drückt entsprechend die Bildung von negativen OH-Ionen, also den etwaigen Basencharakter, herab, offenbar selbstverständlich nur, falls Wasserstoff oder Hydroxyl in der Verbindung enthalten ist. Der negative Einfluſs wirkt im umgekehrten Sinne. Es sind also bei jedem Element diese beiden Einflüsse in erster Linie zu berücksichtigen.

1. Einfluſs von positiven Elementen.

a) Einfluſs von Wasserstoff.

α) **Der Wasserstoff beeinträchtigt den Säurecharakter.** Fangen wir mit den einfachsten Fällen an, so ist zunächst hervorzuheben, dafs beim Kohlenstoff selbst der betreffende Einfluſs

von Wasserstoff bemerkbar ist. Genanntes Element hat eine gewisse Fähigkeit zur Metallbindung: die Verbindungen mit Eisen (in Gufseisen), Nickel sind z. B. ganz stabile Körper, die nicht von Wasser und erst von Säuren zersetzt werden; auch die Verbindungen mit Leichtmetallen, wie Calcium (im Carbid), entstehen direkt, werden jedoch vom Wasser unter Acetylenbildung zersetzt. Anders verhält es sich bei möglichster Absättigung der Kohlenstoffvalenzen mit Wasserstoff, wie im Methyl; die Bindungsfähigkeit zu Metallen ist dann derart herabgedrückt, dafs z. B. Zinkmethyl von Wasser momentan zersetzt wird, sogar spontan entflammt, während die Verbindungen mit Leichtmetallen so schwer zugänglich sind, dafs sie noch nicht dargestellt wurden.

In komplizierteren Fällen findet man dasselbe; vergleichen wir z. B. die Körper, welche die resp. Gruppen:

$$HC{\equiv}C,\ HC{=}CH,\ H_2C{=}CH{-}\quad \text{und}\quad H_3C{-}CH_2$$

enthalten. In den ersteren ist die Fähigkeit der Metallaufnahme derart ausgesprochen, dafs die betreffenden „Acetylenkörper" sogar einen schwach sauren Charakter aufweisen, und bekanntlich mit ammoniakalischem Silberoxyd und Kupferoxydul metallhaltige Niederschläge geben. So thut es Acetylen, so auch Propargylalkohol unter Bildung von:

$$Ag{-}C{\equiv}C{-}H\quad \text{und}\quad Ag{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH.$$

Diese Fähigkeit geht den drei anderen oben erwähnten wasserstoffreicheren Gruppen ab, nur ist bei der Gruppe $HC{=}CH$ ein Einfluſs im selben Sinne beobachtet[1]).

Nachdem somit der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff in dessen Fähigkeit, durch Metalle ersetzt zu werden, erörtert ist, wollen wir nunmehr den an Sauerstoff gebundenen Wasserstoff, die Hydroxylgruppe also, betrachten. Hier zeigt sich, entsprechend der den Metallen gebotenen Gelegenheit, sich an Sauerstoff zu binden, die Fähigkeit zur Metallbindung bedeutend mehr ausgeprägt. Diese Fähigkeit zur Bildung also von sogen. „Metallalkoholaten" ist jedoch in hohem Grade von dem sonst in der

[1]) Henrich, Centralblatt 1899, **11**, 701.

Verbindung enthaltenen Wasserstoff abhängig und nimmt mit dessen Zunahme ab. Nehmen wir die extremsten Fälle, Phenol und Hexylalkohol:

$$C_6H_5OH \quad \text{und} \quad C_6H_{13}OH,$$

so zeigt sich das Überwiegen des Säurecharakters im Phenol schon am Namen „Karbolsäure“. Thatsächlich läfst sich auch das Kaliumphenolat C_6H_5OK wie ein Salz mit Hülfe von Kali darstellen, nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + KOH = C_6H_5OK + H_2O,$$

während man beim Hexylalkohol Kalium braucht:

$$C_6H_{13}OH + K = H + C_6H_{13}OK.$$

Dies hängt wiederum andererseits mit der Thatsache zusammen, dafs die betreffenden Metallderivate vom Wasser, im ersten Fall wenig, im zweiten Fall stark, hydrolytisch gespalten werden, und die das Gleichgewicht:

$$XOK + H_2O \rightleftarrows XOH + KOH$$

beherrschende Konstante wäre hier in erster Linie als Mafs für den Einfluſs des Wasserstoffs zu betrachten. Für Kaliumphenolat wurde dies zahlenmäfsig belegt [1]) durch Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher in der Lösung von Phenolkalium gelöstes Methylacetat verseift wird, und woraus sich die Kalimenge direkt berechnen läfst. Es ergab sich, dafs die:

0,0962-normale Lösung bei 24,1° bis zu 3,05 Proz.,
0,0195- „ „ „ 24,1° „ „ 6,69 „

hydrolytisch gespalten ist, welche Spaltung beim Hexylalkohol jedenfalls über 90 Proz. betragen würde.

Nehmen wir schliefslich die karboxylhaltigen Körper, in denen unter Einfluſs des in die Karboxylgruppe:

$$O{=}C{-}O{-}H$$

neu eingetretenen Sauerstoffs die Fähigkeit zum Metalleintritt in die Hydroxylgruppe wiederum gehoben ist. Der damit aufgetretene Säurecharakter ändert sich der Stärke nach bedeutend unter

[1]) Shields, Zeitschr. f. phys. Chemie 12, 175.

Einfluſs von gebundenem Wasserstoff und zwar in erwartetem Sinne. Nehmen wir nach früherem (Heft I, S. 134) die Dissociationskonstante als Maſs der Stärke, so ist in den extremen Fällen für:

Benzoësäure ($C_6H_5CO_2H$) die Konstante $= 0{,}006$,
Heptylsäure ($C_6H_{13}CO_2H$) die Konstante $< 0{,}00145$,

während für Valeriansäure ($C_5H_{10}O_2$) 0,00161, für Hexylsäure ($C_6H_{12}O_2$) 0,00145 gefunden wurde.

β) Der Wasserstoff erhöht den Basencharakter. Indem der Basencharakter mit der möglichen Bildung von Hydroxylionen zusammenhängt, läſst sich der betreffende Einfluſs des Wasserstoffs nur an hydroxylhaltigen organischen Verbindungen basischen Charakters, d. i. also an Alkoholen, prüfen. Thatsächlich zeigt sich, daſs die Fähigkeit zur Esterbildung, in der sich der Basencharakter eines Alkohols zeigt, durch Wasserstoff in erwarteter Richtung beeinfluſst wird. Nehmen wir wiederum die extremen Fälle, und wählen wir als geeignetes Merkmal der Fähigkeit zur Esterbildung nicht die Geschwindigkeit, sondern die erreichte Grenze, so haben wir bei:

C_6H_5OH 8,6 Proz., $C_6H_{13}OH$ 67,3 Proz.,

d. h. also, daſs genügend lange mit der entsprechenden Menge Essigsäure bei 144° erhitztes Phenol nur zu 9 Proz., primärer normaler Hexylalkohol jedoch zu 67 Proz. etherifiziert wird.

Durch die ausführlichen Untersuchungen von Menschutkin ist es möglich, in diesem Falle weiter zu gehen und nicht nur den Einfluſs von Wasserstoff im allgemeinen darzuthun, sondern auch zu zeigen, daſs derjenige Wasserstoff, welcher in der Nähe der Hydroxylgruppe befindlich ist, am kräftigsten wirkt, und so zeigte sich als durchschnittlicher Grenzwert für:

H_3COH	XH_2COH	YXHCOH	ZYXCOH
70	67	60	10 Proz.,

worin also ein Merkmal zur Unterscheidung von Methylalkohol, der als einziger drei Wasserstoffatome am hydroxylhaltigen Kohlenstoff trägt, primären, secundären und tertiären Alkoholen vorliegt.

γ) Beispiele auf anorganischem Gebiete. Die beiden erwähnten Einflüsse von Wasserstoff sind nicht auf organisches Gebiet beschränkt, und so wollen wir hier auf anorganischem Gebiet ein schlagendes Beispiel hinzufügen in den resp. Verbindungen von Wasserstoff und Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin und Curtius' Stickstoffwasserstoffsäure:

$$NH_3 \qquad N_2H_4 \qquad N_3H.$$

Man erblickt hier beide Einflüsse des Wasserstoffs, sowohl Zunahme des basischen Charakters, entsprechend deren die ersten beiden Verbindungen in Hydratform Basen sind und zwar Ammoniak die stärkere; andererseits die Abnahme des Säurecharakters, entsprechend deren aus der Stickstoffwasserstoffsäure durch Wasserstoffzusatz im Hydrazin eine Base wird.

b) Einfluſs von Leichtmetallen, insbesondere Natrium.

α) Beispiele auf organischem Gebiete. Der Einfluſs von Metallen entspricht demjenigen des Wasserstoffs insoweit, daſs der Säurecharakter durch Metalleintritt abnimmt, unbeachtet der Absättigung, welche durch Inanspruchnahme der ersetzbaren Wasserstoffatome erfolgt. Auf organischem Gebiet zeigt sich dies z. B. im Malonsäureester:

$$CO_2C_2H_5CH_2CO_2C_2H_5,$$

welche mit Natriumäthylat ein Metallderivat bildet:

$$CO_2C_2H_5CHNaCO_2C_2H_5.$$

Die Frage, weshalb nicht die beiden in gleicher Lage befindlichen Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe ersetzt werden unter Bildung von:

$$CO_2C_2H_5CNa_2CO_2C_2H_5,$$

findet ihre Beantwortung dahin, daſs Metalleintritt den Säurecharakter herabdrückt, und zwar, bei Natrium, mehr als Wasserstoff, der ja gleichzeitig ausgetreten ist.

β) Beispiele auf anorganischem Gebiete. Derselbe Einfluſs von Metalleintritt zeigt sich in der stufenweisen Absätti-

gung von mehrbasischen Säuren, wie z. B. der Phosphorsäure, wobei die successiven Wärmeentwickelungen merkbar abnehmen:

$$PO_4H_3 + NaOH \quad 14{,}8 \qquad + NaOH \quad 12{,}3 \qquad + NaOH \quad 7.$$

Die letzte Zahl ist allerdings nicht vollkommen maſsgebend, da durch Hydrolyse des Trinatriumphosphats, PO_4Na_3, bei völliger Sättigung etwas mehr als 7 und zwar 8,3 entwickelt werden. Sowohl aber die kleine Zahl als auch die Thatsache der Hydrolyse weisen darauf hin, daſs eingetretenes Natrium die Fähigkeit zur Metallaufnahme beeinträchtigt hat.

Entsprechendes zeigt sich beim Schwefelwasserstoff SH_2, welcher, wiewohl zwei gleichwertige Wasserstoffatome enthaltend, in wässeriger Lösung auch mit überschüssigem Natron nur zu NaSH wird, in das sich auch Na_2S beim Lösen in Wasser verwandelt:

$$Na_2S + H_2O = NaSH + NaOH.$$

Noch auffälliger schlieſslich ist das Verhalten des Natriumoxyds (Na_2O), das sogar von Wasserstoff zersetzt wird:

$$Na_2O + \underset{\gamma}{H} = NaOH + Na.$$

γ) Einfluſs der Entfernung. Hinzugefügt sei, daſs auch beim Einfluſs des Natriums die Entfernung eine Rolle spielt, und so sei das Verhalten der Fumar- und Maleïnsäure in Erinnerung gebracht, wie es in Heft II, S. 115 hervorgehoben wurde, das darauf hinausläuft, daſs der Eintritt des ersten Natriumatoms bei Maleïnsäure, wiewohl diese Säure die stärkere ist, auf die zweite Carboxylgruppe einen gröſseren Einfluſs ausübt, weil mehr benachbart als in Fumarsäure, und so zur Aufnahme des zweiten Natriumatoms die Maleïnsäure weniger geeignet macht, als Fumarsäure.

c) Einfluſs von Schwermetallen, besonders Silber.

Während der Eintritt von Leichtmetallen das weitere Eintreten derselben hemmt, thun dies Schwermetalle, wie Silber, entsprechend S. 81, nicht, sogar umgekehrt. Darin mag zum Teil die Erklärung der Thatsache liegen, daſs beim Anwenden von Silberoxyd, z. B. als Base, sämtliche gleichwertige Wasser-

stoffatome ersetzt werden, wie im Schwefelwasserstoff, Knallsäure u. s. w., in welchen Fällen bekanntlich SAg_2 und $NCCNO_2Ag_2$ sich bilden.

2. Einflufs von negativen Elementen.

a) Einflufs von Chlor.

Bekannt ist, dafs eingetretenes Chlor den Säurecharakter hebt, resp. ausbildet, und es wird genügen, auf anorganischem Gebiet den Unterschied hervorzuheben zwischen Wasser einerseits und unterchloriger Säure andererseits:

$$HOH \text{ und } ClOH,$$

welcher darthut, dafs Chlor, an Stelle von Wasserstoff eingetreten, einen neutralen Körper in eine Säure zu verwandeln vermag. Auf organischem Gebiet ist diese Thatsache eine jedesmal wiederkehrende, wie es z. B. die Dissociationskonstante von Essigsäure und deren Chlorsubstitutionsprodukten zeigt:

CH_3CO_2H	CH_2ClCO_2H	$CHCl_2CO_2H$	CCl_3CO_2H
$K = 0{,}000018$	0,00152	0,0516	1,21

Dafs auch hier wieder die Entfernung des Chlors vom betreffenden Wasserstoffatom von Einflufs ist, wurde in Heft II, S. 93 ausführlich dargethan, weil dasselbe sich zur Beurteilung der Konstitution heranziehen läfst. Dort wird auch angeführt, wie Chlor den Basencharakter z. B. in Anilin herabdrückt. Hier sei noch auf eine einfache Reihe hingewiesen, indem wir folgende Körper und deren Chlorsubstitute zusammenstellen:

H—H	H—O—H	$H_3C—CH_2OH$
Cl—H	Cl—O—H	$H_2ClC—CH_2OH.$

In Wasserstoff ist offenbar die Wirkung am energischsten und es entsteht die starke Salzsäure; in Wasser wirkt das jetzt entfernter liegende Chlor schwächer und entsteht die schwache unterchlorige Säure; in Äthylalkohol schliefslich würde der Einflufs nur mit schärferen Hülfsmitteln erkennbar sein, denn ausgesprochenen Säurecharakter hat das Äthylenchlorhydrin nicht.

b) Einfluſs von Sauerstoff.

α) Der Sauerstoff erhöht den Säurecharakter. Kein Element hat den hier zu betonenden Einfluſs in so auffallendem Grade als der Sauerstoff, der bekanntlich seinen Namen eben dem begünstigenden Einfluſs auf den Metalleintritt verdankt. Auf anorganischem Gebiete sind denn auch die Beispiele so häufig, daſs sie nicht hervorgehoben zu werden brauchen, indem jede Sauerstoffsäure von dem in Rede stehenden Einfluſs des Sauerstoffs zeugt. In Einzelheiten läſst sich dieser Einfluſs auf organischem Gebiet verfolgen.

Fähigkeit des Kohlenstoffs zur Metallbildung. Verhältnismäſsig selten sind die organischen Verbindungen, welche fähig sind, ihre an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. Dennoch sind derartige Derivate für synthetische Zwecke bekanntlich von hoher Bedeutung. Wir konnten S. 106 auf einen Fall hinweisen, der mit dem geringen Wasserstoffbetrag zusammenhing und zwar bei den Acetylenkörpern; die Mehrzahl der anderen hängt mit Sauerstoffanwesenheit zusammen.

Schon im Kohlenoxyd zeigt der Kohlenstoff eine unverkennbare Fähigkeit zur Metallbindung, wie es die Existenz von Nickelkohlenoxyd $Ni(CO)_4$ und entsprechenden Eisenderivaten beweist.

In zweiter Linie ist hervorzuheben, daſs eine Gruppierung:

$$OC—C—CO$$

dem mittleren Kohlenstoffatom fast regelmäſsig die Fähigkeit zur Metallbildung erteilt, wie es Acetessig- und Malonsäureäther[1]) z. B. zeigen:

$$H_3CCOCH_2CO_2C_2H_5 \qquad H_5C_2OCOCH_2CO_2C_2H_5,$$

in beiden läſst sich in die Gruppe CH_2 vermittelst Natrium oder Natriumäthylat ein Wasserstoffatom durch genanntes Metall ersetzen.

---

[1]) Berl. Ber. 32, 1876, S. 3398. Die Konstitution der betreffenden Metallderivate ist noch etwas unsicher; siehe u. A. Claisens Vortrag in der Deutschen chemischen Gesellschaft, Dezember 1899.

Zu ähnlichem Resultat führt die Kombination von Wasserstoffentziehung und Sauerstoffeintreten in der Gruppierung:

$$HC{=}CH{-}CO,$$

welche ebenfalls die Möglichkeit des Metalleintritts in die Gruppe CH eröffnet, wie beim Glutakonsäureester[1]):

$$C_2H_5OCOCH_2CHCHCO_2C_2H_5.$$

Enthält die organische Verbindung eine Hydroxylgruppe, welche bekanntlich schon ohnehin dem Metalleintritt zugänglich ist, so wird letzterer durch Sauerstoff bis zum ausgeprägten Säurecharakter begünstigt, falls derselbe in unmittelbarer Nähe eintritt, wie es in der Carboxylgruppe:

$$O{=}C{-}O{-}H$$

der Fall ist. Mehr entfernt, hebt der Sauerstoff meistens etwa schon bestehenden Säurecharakter, wie es die Dissociationskonstanten von Essig-, Glycoll-, Glyoxal- und Oxalsäure zeigen:

H_3CCO_2H	HOH_2CCO_2H	$HOCCO_2H$	HO_2CCO_2H
$K = 0{,}000018$	0,000152	0,000474	0,1

β) Der Sauerstoff drückt den Basencharakter herab. Auch hier ist die Zahl der Beispiele eine so grofse, dafs wir uns auf die Stickstoffderivate, zumal die organischen, beschränken wollen. Beim Übergang in folgende Reihe:

$$NH_3 \quad NH_3OH \quad NO_2H \quad NO_3H$$

wird die ganze Stufe durchlaufen von starker Base, bei Ammoniak zu starker Säure, bei Salpetersäure unter Einflufs von austretendem Wasserstoff und eintretendem Sauerstoff.

In organischen Verbindungen drückt sich derselbe in dem verschiedenen Charakter der Amine und Amide aus, deren charakteristische Gruppen:

$$C{-}NH_2 \quad \text{und} \quad OC{-}NH_2$$

durch Sauerstoffeintritt in letzterem Fall differieren, indem bekanntlich nahezu ein Verschwinden des basischen Charakters stattfindet.

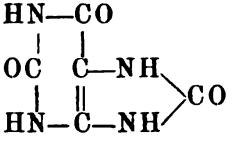
---

[1]) Henrich, Centralblatt 1899, II, 701.

Geht derselbe Einfluſs noch weiter, wie in den Gruppierungen:

OCNH und OCNHCO,

so ist die betreffende Wirkung noch stärker ausgeprägt und in beiden Fällen entstehen Säuren, Cyansäure im ersten Fall und Säuren, wie die Harnsäure:



im letzteren. Leider sind alle diese Betrachtungen qualitativer Art und stoſsen sogar auf öfters befremdende Gegensätze, wie z. B. der stärker ausgeprägte Säurecharakter der Ameisensäure, H_2CO_2, beim Vergleich mit Kohlensäure, H_2CO_3.

c) Einfluſs von Stickstoff.

α) Die Cyangruppe. Der negative Charakter des Stickstoffs zeigt sich am schärfsten in den Derivaten, welche Stickstoff als solchen (und nicht etwa an Wasserstoff oder Sauerstoff) also dreifach an Kohlenstoff gebunden, in der Cyangruppe:

$$N{\equiv}C-$$

enthält. Hat das betreffende Element, wie in der Amidogruppe (NH_2), Wasserstoff gebunden, dann ist dadurch der negative Einfluſs abgeschwächt und kaum erkennbar, sogar vielleicht umgekehrt. Hat dasselbe, wie in der Nitrogruppe (NO_2), Sauerstoff gebunden, so ist der negative Charakter zwar scharf ausgeprägt; unsicher aber ist dann, ob derselbe dem Sauerstoff oder dem Stickstoff zuzuschreiben ist. Wir heben also zunächst den Einfluſs der Cyangruppe hervor.

Im einfachsten Fall, an Wasserstoff gebunden, im Cyanwasserstoff:

$$N{\equiv}C-H,$$

zeigt derselbe sich schon, indem die durch Stickstoff veranlaſste Fähigkeit der Cyangruppe, negative Elektricität zu binden, die Bildung von positiven Wasserstoffionen, also Säurecharakter veranlaſst.

Nehmen wir dann einen weniger einfachen Fall und vergleichen wir die Cyansäure mit dem Wasser:

$$NCOH \qquad HOH,$$

so ist durch das Eintreten der Cyangruppe eine Änderung veranlaſst, wie durch das von Chlor z. B., welche ebenfalls das Wasser in eine schwache Säure, die unterchlorige, verwandelt.

Schreiten wir schliefslich zu den Cyansubstitutionsprodukten des Methans:

$$NCCH_3 \qquad (NC)_2CH_2 \qquad (NC)_3CH,$$

so ist im ersten, im Acetonitril, Fähigkeit zur Salzbildung nicht vorhanden; in das zweite, Malonitril, treten bei Behandlung mit ammoniakalem Silbernitrat zwei Atome Silber ein; das dritte, das Cyanoform, ist bis jetzt unbekannt.

Am auffallendsten ist aber die Wirkung der Cyangruppe beim Eintritt in die Gruppierung:

$$OCCH_2CO,$$

welche ohnehin schon nach S. 112 zu Metalleintritt befähigt. Die Kombination:

$$OCCH(CN)CO$$

bringt schon einen derart ausgesprochenen Säurecharakter mit sich, daſs z. B. der Cyanmalonsäureäthyläther:

$$CO_2C_2H_5CHCNCO_2C_2H_5$$

die Kohlensäure aus deren Salzen vertreibt[1]). Entsprechend verhält sich auch der Dicyanessigäther:

$$CH(CN)_2CO_2C_2H_5$$

als Säure, dessen Salze sich aus Wasser umkrystallisiren lassen[2]).

Eine entsprechende Kombination vom negativen Sauerstoff- und Stickstoffeinfluſs bietet auch die schon oben erwähnte Nitrogruppe:

$$NO_2,$$

was sich z. B. in der ziemlich ausgeprägten Säurenatur der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, kund giebt, beim Vergleich mit Phenol.

[1]) Berl. Ber. 15, 2244. — [2]) Haller, Compt. rend. 111, 53.

Auch die Dissociationskonstanten der Nitrobenzoësäuren weisen auf dasselbe hin [1]):

Benzoësäure	o-Nitro	m-Nitro	p-Nitro
0,00006	0,00616	0,000345	0,000396

β) **Die Übertragung des negativen Charakters und die Valenz.** Während die mehrvalenten Elemente ziemlich ungeeignet erscheinen, als Ionen aufzutreten, was mit der grofsen daran gebundenen elektrischen Ladung im Zusammenhang stehen dürfte, sind gerade diese mehratomigen Elemente, vielleicht eben deshalb, besonders fähig, ihren negativen Charakter zu übertragen. Am besten geht dies hervor aus einer Vergleichung von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff.

Nach S. 84 ist der negative Charakter beim Chlor am schärfsten ausgeprägt, weniger beim Sauerstoff, am wenigsten beim Stickstoff. Vergleichen wir nun aber deren resp. Einflüsse beim Eintreten in eine Verbindung, so kehrt sich die Reihenfolge um und Stickstoff prägt der betreffenden Gruppe einen stärker negativen Charakter auf als Sauerstoff, während Chlor dabei wiederum zurücksteht.

Qualitativ zeigt sich dies z. B. darin, dafs Chlor den Kohlenstoff nicht zur Metallbildung befähigt, wie der völlig neutrale Charakter des Chloroforms, $HCCl_3$, beweist, während der Stickstoff im Cyanwasserstoff, HCN, Bildung des Säurecharakters veranlafst hat; der Sauerstoff schliefslich thut dasselbe, aber in viel geringerem Grade, in Verbindungen des Typus:

$$XCOCH_2COX,$$

wie im malonsauren Äthyl (S. 112). Nachträglich werden sich noch einige entsprechende Fälle hierbei anschliefsen.

B. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Einflufs bestimmter Elemente und Gruppen.

Neben den im vorhergehenden zusammengestellten Einflüssen des Auftretens bestimmter Elemente, welche sich unter einheit-

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 419.

lichen Gesichtspunkt bringen liefsen, indem es sich um die übertragene Fähigkeit zur Ionenbildung handelte, sind noch andere Erscheinungen, die mit auffallender Regelmäfsigkeit auftreten, zu berücksichtigen. Die ersteren zeigten sich wesentlich in Verschiebungen der Lage des chemischen Gleichgewichts, indem z. B. Säurecharakter vermindert oder vermehrt wurde und sich so die Dissociationskonstante entsprechend änderte. Die nunmehr vorliegenden Erscheinungen zeigen sich in Zunahme der Geschwindigkeit oder, wie es auch wohl genannt wird, Lockerung der Bindung. Zum Teil möge dieser Einflufs wiederum auf Fähigkeit zur Ionenbildung zurückzuführen sein, und es wird sich im nachfolgenden z. B. zeigen, dafs der Eintritt negativer Gruppen regelmäfsig eine Lockerung der Kohlenstoffbildung veranlafst und dafs auch hier die Wirkung des Stickstoffs derjenigen des Sauerstoffs, und diese wiederum derjenigen des Chlors überlegen ist. Jedoch werden sich auch Einflüsse zeigen, die unter diesen Gesichtspunkt nicht zu bringen sind, sondern mehr auf sterische Verhältnisse hinweisen.

1. Reaktionsbeschleunigung, welche der Ionenspaltung vorangeht.

a) Einflufs von Sauerstoff.

In den organischen Verbindungen veranlafst der Sauerstoff ganz allgemein eine Reaktionsbeschleunigung und lockert speciell die S. 88 betonte Trägheit der Kohlenstoffbindung. Auf den verschiedensten Gebieten findet sich dies bestätigt, und nur das wichtigste daraus sei hier hervorgehoben.

Allmählich beschleunigter Oxydationsgang. Sehr auffällig, und nicht nur bei Kohlenstoffverbindungen allein vorhanden, ist das allmählich leichtere Eintreten von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff, nachdem schon teilweise Oxydation stattfand.

Bei den organischen Verbindungen zeigt sich diese allmähliche Erleichterung der Oxydation durch Sauerstoffeintritt in einfachster Form in den Sauerstoffderivaten des Methans:

$$CH_4 \quad H_3COH \quad H_2CO \quad H_2CO_2 \quad CO_2,$$

welche der Reihe nach sich leichter oxydieren, was speciell auf-

fällt, falls daneben die allmählich schwierigere Chlorierung der Chlorsubstitutionsprodukte:

$$CH_4 \quad CH_3Cl \quad CH_2Cl_2 \quad CHCl_3 \quad CCl_4$$

gestellt wird. Methan oxydiert sich bekanntlich äufserst schwierig; es wird z. B. nicht einmal von Chromsäure bei Anwesenheit von Schwefelsäure angegriffen, was bei Methylalkohol schon der Fall ist; Methylenoxyd (Formaldehyd oder Formalin) oxydiert sich schon an der Luft, womit wohl Sauerstoffaktivierung und dadurch antiseptische Wirkung zusammenhängt, reduziert übrigens auch Silberoxyd; Ameisensäure schliefslich geht in dieser Hinsicht noch einen Schritt weiter und vermag auch Quecksilberoxyd zu reduzieren. Beim Chlorieren dagegen ändert sich Methan leicht, schwerer aber schon Chlormethyl, am schwersten Chloroform.

Diese specifischen Differenzen finden sich dann allgemein in den resp. Verbindungen des Typus:

$$C_nH_{2n+2} \quad C_nH_{2n+1}OH \quad C_nH_{2n+1}COH$$

wieder, wovon ersterer sich dem Methan anschliefst und durch die Unfähigkeit, in Reaktion zu treten, resp. oxydiert zu werden, den Namen Paraffin erhielt. Im zweiten Fall, bei Anwesenheit der Hydroxylgruppe, tritt der Alkoholcharakter auf und damit, wie beim Methylalkohol, die Fähigkeit, von Chromschwefelsäure oxydiert zu werden, was sogar eine geeignete Methode zur Bildung der höheren Oxydationsprodukte, Aldehyde und Säuren, ist. Tritt schliefslich die Aldehydgruppe auf, dann zeigt sich als neues Charakteristikum die Fähigkeit zur Silberoxydreduktion und Bildung eines Silberspiegels mit ammoniakalischer Silberoxydlösung.

Eine weitere Erscheinung hängt hiermit zusammen und zwar die, dafs Oxydation in komplizierten Derivaten gerade an der höchst oxydierten Stelle stattfindet, falls dort der Kohlenstoff noch Wasserstoff trägt. Ist nur ein einziges Kohlenstoffatom oxydiert, wie in Alkohol und Aldehyd:

$$H_3CCH_2OH \text{ und } H_3CCOH,$$

so tritt eben dort neuer Sauerstoff zu und es entstehen resp. Aldehyd und Essigsäure:

$$H_3CCOH \text{ und } H_3CCO_2H,$$

statt etwa Glycoll und Oxaldehyd:

$$H_3COHCH_2OH \quad \text{und} \quad H_2COHCOH.$$

Sind mehrere oxydiert, wie im Aldol:

$$H_3CHCOHCH_2COH,$$

so tritt neuer Sauerstoff an der höchstoxydierten Stelle ein und es entsteht Oxybuttersäure:

$$H_3CHCOHCH_2COH$$

und nicht z. B. das Ketonaldehyd:

$$H_3CCOCH_2COH.$$

Es sei hinzugefügt, dafs auf anorganischem Gebiet sich etwas ähnliches zeigt, das sich aber, dem einfacheren Charakter der dortigen Verbindungen und der Unsicherheit deren Konstitution entsprechend, nicht soweit ins Detail verfolgen läfst. Als Beispiel nehmen wir die ungemeine Schwierigkeit, mit der sich Ammoniak, NH_3, oxydiert, gegenüber der ungemeinen Oxydationsfähigkeit des Oxyammoniaks oder Hydroxylamins, NH_3O, wodurch letzteres den Charakter eines Reduktionsmittels bekommt.

Kohlenstoff an andere Elemente gebunden. Während es sich im obigen um die Bindung von Kohlenstoff an Wasserstoff handelte, sei nunmehr dessen Bindung an andere Elemente berücksichtigt und die verschiedenen dann möglichen Reaktionen. Tabellarisch gestaltet sich das am einfachsten:

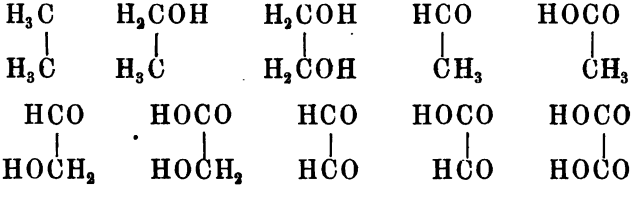
	OCCl	OCOH	$OCNH_2$	CCl·	COH	CNH_2
HCl		−	−		+	−
H_2O	+		+	−		−
H_3N	+	+		+	−	
$HOCH_3$	+	+	−	−	−	−
HCO_2H	+	−	−	−	+	+

Es sind in dieser Tabelle eine sehr grofse Zahl von möglichen Reaktionen vorgeführt, welche sich auf die sechs oben angedeuteten Körpergruppen beziehen. Von diesen sechs haben drei resp. Cl, OH und NH_2 an oxydierten Kohlenstoff gebunden, also die Säurechloride, die Säuren und die Amide, wie z. B. Acetylchlorid, Essigsäure und Acetamid. Die drei anderen enthalten dieselben Gruppen an nicht oxydierten Kohlenstoff gebun-

den, also die Chloralkyle, die Alkohole und die Amine. Auffällig ist nun, dafs entsprechende Verwandlungen unter Einfluſs von resp. HCl, H_2O, H_3N, $HOCH_3$ und HOCOH, beide letzteren als Typus von Alkohol und Säure, am oxydierten Kohlenstoff leichter und schneller stattfinden als am nicht oxydierten, was sich an der Mehrzahl der positiven Zeichen kund giebt und sich speciell ausdrückt in der groſsen Reaktionsfähigkeit der Säurechloride im Vergleich zu den Alkylchloriden.

Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff. Dafs auch die Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff durch Anwesenheit des Sauerstoffs gelockert wird, entspricht einer der allgemeinsten Erscheinungen auf organischem Gebiet und drückt sich zumal darin aus, dafs sämtliche Kohlenstoffketten bei der Verbrennung unter Sauerstoffaufnahme zu unverketteten Kohlenstoffatomen in der Kohlensäure werden. Daneben stehen gewisse Regeln bezüglich Sprengung von Kohlenstoffketten, wovon einige vorgeführt seien.

Im einfachsten Fall, bei Anwesenheit von nur zwei Kohlenstoffatomen, steigt die Fähigkeit zur Abspaltung mit der Sauerstoffmenge, wie bei Betrachtung folgender Oxydationsstufen sich zeigt:



Das letzte Glied, die Oxalsäure, ist bekanntlich verhältnismäfsig leicht zersetzbar und spaltet sich leicht bei Oxydation und auch beim Erhitzen, allein oder mit Schwefelsäure, in Kohlen- und Ameisensäure resp. Kohlenoxyd; das siebente Glied, Glykolsäure, zerfällt ebenfalls beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Bildung von resp. Formaldehyd und Kohlenoxyd. Die vorangehende Essigsäure braucht zur Spaltung unter Methanbildung schon starkes Erhitzen mit überschüssigem Alkali. Die vorangehenden Körper zeigen dagegen die gröfste Hartnäckigkeit in der Kohlenstoffbindung.

In komplizierteren Derivaten findet man die Folgen des eben beschriebenen Verhaltens z. B. in der bekannten Popoff'schen Regel wieder, wonach Ketone:

$$C_nH_mCOC_pH_q$$

bei Oxydation gerade am oxydierten Kohlenstoff gesprengt werden und also Dipropylketon:

$$C_3H_7COC_3H_7$$

zu Propion- und Buttersäure wird, statt z. B. zu Essig- und Valeriansäure.

Eine noch weiter gehende Spaltbarkeit tritt auf bei Anwesenheit von zwei oxydierten Kohlenstoffatomen an einem dritten, wie in Acetessigsäure:

$$H_3CCOCH_2CO_2H,$$

die schon unter Aufnahme von Wasser in 2 Mol. Essigsäure zerfällt, während die zweibasischen Säuren mit den beiden Carboxylgruppen am selben Kohlenstoff, wie die Malonsäure:

$$H_2C(CO_2H)_2$$

beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen.

Sind drei am selben Kohlenstoff gebundene Kohlenstoffatome oxydiert, so tritt noch leichter Zerfall ein und die Säure:

$$HC(CO_2H)_3$$

ist nur als Äthyläther, erhalten aus natriummalon- und chlorkohlensaurem Äther, bekannt, welcher beim Verseifen zu Malonsäure führt.

b) Einfluſs von Chlor und Stickstoff.

Die Lockerung der Bindungen, allgemeiner die Reaktionsbeschleunigung, welche Sauerstoff veranlaſst, und welche vielleicht mit dem Aufprägen des negativen Charakters und dadurch eingeleiteter Ionenspaltung zusammenhängt, ist auch beim Eintreten von Chlor und Stickstoff bemerkbar. Wie sich früher zeigte, daſs Chlor, wiewohl an und für sich stärker negativ, weniger befähigt ist als Sauerstoff, diesen Charakter zu übertragen, so zeigt sich dasselbe auch hier, während beim Stickstoff die Sachlage in beiden Hinsichten umgekehrt ist.

Beschränken wir uns auf die Lockerung der Bindung von Kohlenstoff an Kohlenstoff, so wird dieselbe von Chlor veranlafst, und zeigt sich bei den Krafft'schen Perchlorierungsversuchen an gesättigten Kohlenwasserstoffen; wiederholt mit Chlorjod erhitzt, wird hierin schliefslich sämtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt, aber gleichzeitig tritt Neigung zum Zerfall ein und das z. B. anfangs aus Propan entstehende C_3Cl_8 spaltet sich nachher in C_2Cl_6 und CCl_4, während schliefslich auch C_2Cl_6 nur CCl_4 liefert. Beim Butan ist sogar das perchlorierte C_4Cl_{10} nicht aufgefunden und auch Toluol bricht, nach Bildung von $C_6HCl_4CCl_3$ in C_6Cl_6 und CCl_4 auf. In Vereinigung mit Sauerstoff tritt die lockernde Wirkung des Chlors bei Körpern mit der Gruppe CCl_3CO, z. B. beim Chloral, CCl_3COH, auf, welche von Alkali unter Chloroformbildung gespalten werden.

Bei Bindung an Stickstoff ist die Tendenz zum Zerfall noch stärker ausgesprochen und zeigt sich zumal bei Anwesenheit der Cyangruppe, indem z. B. Acetonitril, $NCCH_3$, durch Natrium, Cyan, NCCN, durch Basen und Cyanameisensäure, $NCCO_2H$, schon spontan zerfällt. Ähnliches bewirkt dann die Nitrogruppe und führt z. B. zur Nichtexistenz von Nitroessigsäure, $O_2NCH_2CO_2H$, welche bei Verseifung deren Äthyläther in Nitromethan und Kohlensäure zerfällt, während die Knallsäure, O_2NCH_2CN, durch Salzsäure sich unter Bildung von Ameisensäure spaltet.

2. Sterische Einflüsse.

a) Einfluſs von Wasserstoff bei der Etherifikation.

Die bisher vorgeführten beschleunigenden Einflüsse machten sich wesentlich dort geltend, wo es sich um Bindung vom Kohlenstoff handelte, sei es an andere Elemente, sei es an Kohlenstoff selbst. Der nunmehr zu betrachtende Einfluſs von Wasserstoff macht sich speciell bei der Bildung der zusammengesetzten Äther geltend, wobei nach dem Schema:

$$H_3CCO_2H + HOC_2H_5 = H_2O + H_3CO_2C_2H_5$$

allgemein $$XCOH + HOCY = H_2O + XCOCY$$

der an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden bleibt, sei es an ein anderes Atom, während die grofse Abände-

rung nunmehr der Sauerstoffbindung zufällt. Auf diese Umwandlung übt die Anwesenheit von Wasserstoff, resp. die Abwesenheit anderer Gruppen an dessen Stelle einen höchst merkwürdigen beschleunigenden Einfluſs aus, der sich bis ins Detail verfolgen läſst, weil hier auch in einzelnen Fällen die Geschwindigkeit unter vergleichbaren Umständen gemessen und durch die Geschwindigkeitskonstante (Teil I, S. 185) zum Ausdruck gebracht ist.

Menschutkin wies zuerst auf diese Eigentümlichkeit hin und die folgende Tabelle enthält die sogen. Anfangsgeschwindigkeiten bei Esterbildung verschiedener Alkohole mit Essigsäure, d. i. die prozentisch in Ester verwandelte Menge beim Erhitzen gleicher Äquivalente während einer Stunde bei 144°:

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$HOCH_3$	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$HOCH_2X$ . . .	39	40	47	47	—	—	—	—	—	—
HOCHXY . . .	—	—	—	15	15	22	27	—	—	—
HOCXYZ . . .	—	—	—	—	—	—	0	1	2	1

Die Tabelle enthält die bei Methylalkohol beobachtete höchste Anfangsgeschwindigkeit 56; für die primären Alkohole liegen die Zahlen zwischen 39 und 47, während sie bei den tertiären auf 0 bis 2 sinken. Dann aber sind die Zahlen angeordnet nach der Zahl der Wasserstoffatome, welche an den zweiten Kohlenstoff gebunden sind und von links nach rechts sich anhäufen. So z. B. steht unter 3 neben $HOCH_2X$ die Zahl 47, welche sich auf H_3CCH_2OH bezieht, unter 2 das Mittel für die Alkohole XCH_2CH_2OH u. s. w.

Drei Thatsachen sind hervorzuheben und zwar erstens, daſs der an hydroxyltragenden Kohlenstoff gebundene Wasserstoff beschleunigend wirkt, zweitens, daſs auch der entfernt gebundene Wasserstoff ähnlichen Einfluſs ausübt, drittens, daſs letzterer Einfluſs geringer ist als ersterer und z. B. drei entfernt gebundene den Wert 39 für $HOCH_2X$ auf 47 erhöhen, während ein direkt gebundener denselben auf 56 bringt.

Eine entsprechend eingerichtete Tabelle zeigt einen ganz ähnlichen Einfluſs bei Säuren, falls dieselben mit einem bestimmten Alkohol, Äthylalkohol, erhitzt werden:

	0	1	2	3
$HC(=O)OH$	62	—	—	—
$XC(=O)OH$	6	25	35	46

Eine zweite Untersuchungsreihe vom selben Autor[1]) bezog sich auf einen einfacheren Esterifikationsgang. Derselbe ist in obigem Fall ziemlich verwickelt, da grofse Konzentrationen vorliegen und der Esterbildung durch das allmählich auftretende Wasser entgegengewirkt wird. Beiden störenden Einflüssen ist Menschutkin beim Vergleich der Ätherifikationsgeschwindigkeit von Alkoholen entgangen, indem er einerseits, statt Essigsäure, Essigsäureanhydrid benutzte und so der Wasserbildung und dadurch veranlafsten Verseifung vorbeugte, andererseits die Konzentration durch Benutzung von Aceton als Lösungsmittel verminderte. Unter diesen Umständen zeigte sich denn auch der normale bimolekulare Gang (Heft I, S. 187) nach Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1C_2,$$

worin C_1 und C_2 die resp. Konzentrationen von Alkohol und Essigsäureanhydrid, k die Geschwindigkeitskonstante, deren Wert bei 100° folgender war, indem der höchste Wert für Methylalkohol auf 100 umgerechnet wurde:

		Quotient	$\frac{47.9}{(1{,}04)^{n-2}}$
I. Methylalkohol (CH_3OH)	100		
II. Primäre normale Alkohole (XCH_2OH)			
Äthylalkohol	47,9		47,9
Propylalkohol	45,6	1,05	46,1
Butylalkohol	44,1	1,04	44,3
Heptylalkohol	37,3	$(1{,}06)^3$	39,4
Oktylalkohol	35,8	1,04	37,9
$C_{14}H_{30}O$	27,6	$(1{,}04)^6$	29,9
$C_{16}H_{34}O$	25,5	$(1{,}04)^2$	27,7
$C_{18}H_{38}O$	23.2	$(1{,}05)^2$	25,6
$C_{30}H_{62}O$[2])	16,5	$(1{,}03)^{12}$	16

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie, 1, 610; siehe auch Esterbildung mit Säurechloriden, Bruner und Tolloczko, Acad. de Cracovie, 1899, 474. — [2]) Dafs der berechnete Wert hier etwas klein ausfällt, hängt vielleicht mit

II. b) Isobutylalkohol	38,1
III. Sekundäre Alkohole (XYCHOH)	
Dimethylkarbinol	14,1
Methyläthylkarbinol	11,6
Methylhexylkarbinol	8,7
IV. Tertiäre Alkohole (XYZCOH)	
Trimethylkarbinol	0,8

In diesen Zahlen spricht sich der früher betonte Wasserstoffeinfluſs noch schärfer aus als in den früher erwähnten sogen. Anfangsgeschwindigkeiten und das frühere Verhältnis zwischen Methyl- und Äthylalkohol z. B. ist von 56:47 = 1,2 auf 100:48 = 2 gewachsen. Während also die Differenz zwischen Methylalkohol, den primären, sekundären und tertiären Alkoholen sich zugespitzt hat, tritt jetzt auch eine einfache Beziehung in der homologen Reihe primärer normaler Alkohole zu Tage, indem mit Entfernung der wasserstoffreichen Methylgruppe die Geschwindigkeit regelmäſsig abnimmt und zwar um 4 Proz. für jede zwischengeschobene Methylengruppe. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Natur der einwirkenden Körper, sondern auch von der Zahl des Zusammentreffens derselben abhängt, und so wird in obigen Zahlen auch die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Alkohole mit hineinkommen. Auffallend ist, daſs dieselbe in anderen homologen Reihen sich ähnlich ändert, wie z. B. aus den Ionenwanderungsgeschwindigkeiten der Fettsäuren hervorgeht [1]):

	Wanderungsgeschw.	Quotient
Essigsäure	43,1	
		1,1
Propionsäure	39	
		1,1
Buttersäure	35,5	
		1,06
Valeriansäure	33,5	
		1,05
Capronsäure	32,1	

Berücksichtigung dieses Einflusses führt vielleicht sämtliche primäre Alkohole auf eine selbe Ätherifikationsgeschwindigkeit zurück.

---

dem groſsen Molekularvolum des $C_{30}H_{62}O$ zusammen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

[1]) Ostwald, Zeitschrift f. physik. Chemie 2, 849.

Die Verseifungsgeschwindigkeit. Berücksichtigen wir nunmehr den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Ätherifikation (k_1) und der Verseifung (k_2) mit der Gleichgewichtskonstante der Esterbildung K (Heft I, S. 199), also die Beziehung:

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Dieselbe geht unmittelbar hervor aus der Bildungsgeschwindigkeit des Esters:

$$\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_1\, C_{alkohol}\; C_{säure},$$

dessen Verseifungsgeschwindigkeit:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\, C_{ester}\; C_{wasser}$$

und der Bedingung, wonach im Gleichgewicht beide Geschwindigkeiten gleich sind, also:

$$k_1\, C_{alkohol}\; C_{säure} = k_2\, C_{ester}\; C_{wasser},$$

oder:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{ester}\; C_{wasser}}{C_{alkohol}\; C_{säure}} = K.$$

Ziehen wir jetzt die S. 107 hervorgehobene Thatsache in Betracht, dafs die Grenze der Ätherifikation, also K, sich nicht sehr wesentlich ändert, falls man von Methylalkohol zu den primären und sekundären Alkoholen geht, und erst bei den tertiären Alkoholen bedeutend sinkt, was auch durch nachstehende Zahlen belegt sei, welche sich auf die oben angeführten Alkohole beziehen (Grenze beim Erhitzen mit Essigsäure bei 153 bis 154°):

Methyl-,	Äthyl-,	Octyl-,	Isobutyl-	Isopropylalkohol
70	67	72	67	61

Dimethylallylcarbinol	Phenol
7	9

Es würde hieraus hervorgehen, dafs bei den nicht-tertiären Alkoholen zwischen Ätherifikations- und Verseifungsgeschwindigkeit im grofsen ganzen Parallelismus vorliegen mufs, falls dieselben, immerhin unter gleichen Umständen, in verdünnter Lösung bestimmt werden.

Das Versuchsmaterial genügt den betonten Anforderungen nicht und die Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten (k_2) sind bis dahin nur bestimmt für andere, nicht direkt vergleichbare Umstände.

Wir führen dennoch die Resultate vor, um einige sich hier anschlieſsende Bemerkungen beifügen zu können.

Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde bestimmt in verdünnter Lösung, bei Anwesenheit von Basen oder Säuren. Von der specifischen Natur der Base ist die Geschwindigkeit nur insoweit abhängig, daſs sie mit der Konzentration der anzunehmenden Hydroxylionen proportional ist, und also bei starken Basen in genügender Verdünnung, wobei die elektrolytische Spaltung eine ziemlich vollständige ist, einfach der Konzentration der Base proportional ist, unabhängig von deren Natur. Ebenso ist bei den Säuren die Konzentration der Wasserstoffionen maſsgebend und besteht also auch hier, bei den starken, genügend verdünnten Säuren, einfache Proportionalität mit deren Konzentration.

Setzen wir für Verseifung durch Basen die Gleichung an:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\,C_{ester}\;C_{base}^{i},$$

so wird für die starken Basen die Konstante k_2 von deren Natur unabhängig und es ergiebt sich [1]) z. B. für Äthylacetat bei 9,4°:

	Natron	Kali	Kalk	Strontian	Baryth	Lithion
k_2	2,37	2,3	2,28	2,2	2,14	2,21

wobei die normale Konzentration als Einheit gewählt ist.

Entsprechend wird für Säuren, falls wir die Gleichung ansetzen:

$$-\frac{d\,C_{ester}}{dt} = k_2\,C_{ester}\;C_{säure}$$

der Wert von k_2 bei genügend starken und verdünnten Säuren von der specifischen Natur dieser Säure unabhängig [2]) (bei 25°):

Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Salpetersäure
0,0069	0,0062	0,0066	0,0063

Chlorsäure	Methylsulfonsäure
0,0065	0,0068

[1]) Reicher, Ann. d. Chemie und Pharm. 228, 275; Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 35, 112; Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 110; Bugarsky, ibid. 8, 418. — [2]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie 28, 449.

Vergleichen wir nunmehr den Einfluſs des Esters, so stellt derselbe sich, je nachdem mit Base oder Säure verseift wird, als grundverschieden heraus.

Bei Verseifung mit Basen zeigt sich eine Geschwindigkeitsbeziehung, die entfernt an die bei der Esterifikationsgeschwindigkeit erinnert, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, worin für Methylacetat die Bildungsgeschwindigkeit 100 genommen ist:

	Verseifung (NaOH) 9,4°	Esterbildung
Methylacetat	3,49	100
Äthylacetat	2,31	47,9
Propylacetat	1,92	45,6
Isobutylacetat	1,62	38,1

Ganz anders dagegen bei Verseifung durch Säuren. Die Natur des Alkohols hat dann einen sehr untergeordneten Einfluſs [1]) und für die Essigsäureäther wurden mit normaler Salzsäure bei 40° folgende Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet:

Methylacetat	Äthylacetat	Propylacetat	i-Butylacetat	i-Amylacetat
0,0126	0,0131	0,0129	0,0129	0,0124

Phenylacetat	Triacetin
0,0076	0,006

Dagegen hat jetzt die Säure einen tiefgehenden Einfluſs, wie beim Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten der folgenden Äthyläther sich zeigt:

Äthylformiat	Äthylacetat	Äthylchloracetat	Äthylbichloracetat
0,253	0,0131	0,0076	0,0122

Äthyltrichloracetat	Äthylpropionat	Äthylbutyrat	Äthylisobutyrat
0,2	0,014	0,008	0,0078

Äthylvalerianat	Äthylbenzoat.
0,00276	0,00007

Daſs dieser Einfluſs der Säure sich bei Verseifung mit Basen viel weniger geltend macht, zeigen schliefslich die von Reicher bestimmten Geschwindigkeiten mit Natron bei 14,4°:

---

[1]) Loewenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie, 15, 395; de Hemptinne, ibid. 13, 516. In Einklang hiermit zeigt sich auch der Temperatureinfluſs bei Verseifung der verschiedenen Essigsäureäther durch Salzsäure gleich, nicht aber bei derjenigen der Ester verschiedener Säuren. Price, Kongl. Svenska Akad. 1899, 930.

Äthylacetat	Äthylpropionat	Äthylbutyrat	Äthylisobutyrat
3,2	2,82	1,7	1,73

Äthylisovalerianat	Äthylbenzoat
0,61	0,83

welche Differenzen noch wesentlich von der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit der Ester (S. 125) herrühren dürften.

Sämtliches Material führt zur Vermutung, dafs bei Verseifung durch Alkali der Angriff im Estermolekul:

$$ZOA$$

zwischen Alkoholradikal und Sauerstoff stattfindet. Bei Annahme, dafs hier wesentlich das negative Hydroxylion wirkt, wäre der Vorgang:

$$ZOA + (\bar{H}O) = (\bar{Z}O) + HOA,$$

also das Hydroxyl bindet sich an Alkoholradikal (A) und die negative Ladung des Hydroxyls wird dem Säureion (ZO) übertragen.

Bei Verseifung durch Säuren würde der Angriff zwischen Säureradikal und Sauerstoff stattfinden. Unter Annahme, dafs hier wesentlich das positive Wasserstoffion wirkt, wäre der Vorgang:

$$ZOA + (\dot{H}) = (\dot{Z}) + HOA,$$

also das Wasserstoffion bindet sich an OA und überträgt seine Ladung dem hypothetischen Rest Z, welcher sich dann mit Wasser unter Neubildung des Wasserstoffions zurückverwandelt:

$$(\dot{Z}) + H_2O = ZOH + (\dot{H}).$$

b) Anderweitige sterische Einflüsse[1]).

Bei Behandlung von Geschwindigkeitsproblemen können zwei verschiedene Gesichtspunkte ins Auge gefafst werden. Einerseits lassen sich die notwendigen Beziehungen zwischen Gleichgewicht und Geschwindigkeit und zwischen ersterem und Temperatur in den Vordergrund stellen. Die praktische Durchführung gestaltet sich dann zwar verwickelt und weitläufig; demgegenüber steht aber die Sicherheit der Grundlage, welche die Prüfung einer ver-

[1]) Scholtz, Einflufs der Raumerfüllung der Atomgruppen. Sammlung von Ahrens, 1899.

muteten Beziehung zur Konstitution erleichtert. Andererseits lassen sich einfach an möglichst vielen Reaktionen Geschwindigkeiten roh ermitteln, wobei der Umfang des Überblickes die Sicherheit der Grundlage ersetzen mufs. Das verbindende Glied zwischen beiden Hauptmomenten bildet die Verwirklichung der Umstände, unter denen die in Rede stehende Reaktion dem zeitlichen Verlauf nach normal vor sich geht und deren Geschwindigkeit sich also scharf durch eine Geschwindigkeitskonstante ergeben läfst.

Bei dem zur Zeit vorliegenden Thatsachenmaterial ist nur möglich, einige allgemeine Ergebnisse hervorzuheben, und dieselben auf eine plausible Ursache zurückzuführen [1]). So wurde auf dem Gebiet der Reaktionsgeschwindigkeit zunächst der beschleunigende Einflufs des Sauerstoffs hervorgehoben, falls es sich um Kohlenstoffbindungen handelt, und als deren mögliche Ursache die Lockerung durch anfangende Bildung von negativen Ionen hingestellt.

Als zweites Ergebnis von auffallender Tragweite zeigte sich, dafs bei Umwandlungen, wobei nicht speciell Kohlenstoffbindung eine Rolle spielt, Anwesenheit von Wasserstoff beschleunigend wirkt. Dafs hierbei kaum an Lockerung durch anfangende Bildung von positiven Ionen zu denken ist, wird von der Stabilität der gesättigten Kohlenwasserstoffe dargethan und so wird wohl mit Recht von verschiedenen Seiten ein anderes Moment hervorgehoben, welches in das kleine Volum oder in die geringe Masse des Wasserstoffs verlegt wird. Wiewohl die jetzt zu erörternden Thatsachen sich hierdurch den obigen anschliefsen, gingen doch diese Überlegungen der sogenannten sterischen Verhältnisse aus einer ganz anderen Untersuchungsweise hervor, die wir also zunächst vorführen.

Schon in Heft II, S. 114 haben wir als Ausläufer der Stereochemie, die besonders von Wislicenus entwickelt wurden, Erklärungen von z. B. der Anhydridbildung bei Maleinsäure:

---

[1]) Erst nach Schlufs der Korrektur kommen mir die Ausführungen von Michael (Journ. f. prakt. Chemie (2) 37, 473) in die Hände.

$$\begin{array}{l} HCCO_2H \\ \| \\ HCCO_2H \end{array}$$

hervorgehoben. Dieselbe erfolge dadurch leicht, daſs die Carboxylgruppen einander nahe liegen, was in der zur Anhydridbildung unfähigen Fumarsäure:

$$\begin{array}{l} HCCO_2H \\ \| \\ HO_2CCH \end{array}$$

nicht der Fall ist.

Daran knüpft sich dann z. B. die Thatsache, daſs, falls in Maleinsäure der Wasserstoff durch gröſsere Gruppen ersetzt wird und die dadurch erfolgte Raumerfüllung die Carboxylgruppen noch mehr zusammendrängt, Anhydridbildung so leicht erfolgt, daſs z. B. die Pyrocinchonsäure:

$$\begin{array}{l} H_3CCCO_2H \\ \| \\ H_3CCCO_2H \end{array}$$

nur als Anhydrid:

$$\begin{array}{l} H_3CCCO \\ \| \quad >O \\ H_3CCCO \end{array}$$

existiert, also dies Anhydrid nicht mehr von Wasser angegriffen wird.

Derartige Reaktionshemmungen durch Ersatz von Wasserstoff, was also auf Beschleunigung durch Wasserstoffanwesenheit hinausläuft, wurden nun auf dem Gebiet der Ätherifikation in ganz auffallender Weise von Viktor Meyer[1]) aufgefunden.

Zunächst zeigte sich, daſs, falls in der Benzoesäure die beiden neben der Carboxylgruppe befindlichen Wasserstoffatome ersetzt sind, die Esterbildung beim Eintragen in überschüssigen, mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol fast ausbleibt. Wird die Carboxylgruppe in 1 verlegt, so geben z. B. bei der erwähnten Behandlung:

2.4	$C_6H_3Br_2CO_2H$	95 Proz.	Ester,
2.6	$C_6H_3Br_2CO_2H$	0 „	„
3.4.5	$C_6H_2Br_3CO_2H$	96 „	„
2.4.6	$C_6H_2Br_3CO_2H$	4 „	„

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 149.

Es zeigte sich dann, dafs die Masse der in Orthostellung befindlichen Radikalen einen Einflufs hat und die besonders schweren (Cl = 35,5; NO_2 = 46; Br = 8; J = 127) die Etherifikation auch in der Siedehitze hemmen, während die anderen (CH_3 = 15; OH = 17; F = 19) dies nur bei gewöhnlicher Temperatur thun. Dies schliefst sich also dem Befund Menschutkins bezüglich Anfangsgeschwindigkeiten bei Etherifikation verschiedener Säuren (S. 124) ganz an, indem dieselben z. B. folgende Werte für die Methylsubstitute der Essigsäure haben:

H_3CCO_2H	46
$H_3CCH_2CO_2H$	41
$(H_3C)_2CHCO_2H$	29
$(H_3C)_3CCO_2H$	8

während sich bei den Alkoholen nach S. 123 ähnliches zeigt.

Da im allgemeinen bei den Säuren die Ätherifikationsgrenze sich mit der Zusammensetzung wenig ändert, zeigen auch die Ester der diorthosubstituierten Säuren eine sehr kleine Verseifungsgeschwindigkeit.

Indem hiermit die auffällige Thatsache in grofsen Zügen festgestellt war, verfolgte Goldschmidt[1]) den Einflufs der Orthosubstitution durch Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten. Bei genügender Verdünnung in Äthylalkohol gelöst, verwandeln sich die Säuren, unter Einflufs von Salzsäure, mit einer Geschwindigkeit, welche deren Menge und derjenigen der Salzsäure proportional ist, was dann zu einem einfachen, monomolekularen Reaktionsgang führt, da sich die Salzsäuremenge während des Versuches nicht ändert.

Äusserst scharf zeigt sich nun der Einflufs der Orthosubstituenten auf die Geschwindigkeitskonstante, auch schon, wenn nur einer der in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome ersetzt ist:

	Benzoësäure 0,0428	Phenylessigsäure 3,33		
		ortho	meta	para
Methylbenzoesäure		0,0111	0,047	0,024
Oxybenzoesäure		0,0021	—	—
Nitrobenzoesäure		0,0028	0,0296	0,0261
Brombenzoesäure		0,0203	0,0553	0,045

[1]) Berl. Ber. 20, 3218.

Die sehr grofse Geschwindigkeit 3,33 bei der Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CO_2H$, in der am carboxyltragenden Kohlenstoff noch zwei Wasserstoffatome haften, ist bei Benzoesäure, wo dieselben fehlen, auf etwa 1 Proz., 0,0428, gesunken. Wird dann darin der am nebenliegenden in Orthostellung befindliche Wasserstoff ersetzt, so sinkt der Wert nochmals, ohne dafs jetzt aber die Masse der betreffenden Gruppe eine auffallende Rolle spielt.

Eine andere Reihe von Erscheinungen, die höchst wahrscheinlich ebenfalls auf sterische Einflüsse zurückzuführen sind, knüpft an die S. 107 in Heft II erwähnte Pasteur'sche Spaltung optischer Antipoden durch Organismen an. Wie Emil Fischer fand, läfst sich diese Spaltung ebenfalls aufserhalb des Organismus vermittelst Enzymen ausführen, indem z. B. das β-Methylglucosid der d-Glucose von Emulsin leicht in Methylalkohol und Traubenzucker zerlegt wird, während das β-Methyl-l-Glucosid unverändert bleibt. Als Bild des sterischen Einflusses wurde hierbei bekanntlich der Vergleich mit Schlofs und Schlüssel vorgeführt [1]). Ganz neulich wurde ein weiterer Schritt auf diesem Gebiete von Marckwald und Mc. Kenzie [2]) gethan, indem sie fanden, dafs die d-Mandelsäure von dem der Konstitution nach bekannten linksdrehenden Menthol (die Konstitution der Enzyme liegt bekanntlich im Dunkeln) schneller in Ester verwandelt wird, als die l-Mandelsäure.

§. 3. Die Entstehung von ganz neuen chemischen Eigenschaften durch gewisse Atomgruppierungen.

Die Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Konstitution lassen sich in vielen Fällen ziemlich befriedigend, allerdings nur qualitativ, auf die bis dahin hervorgehobenen beiden Regeln zurückführen: Elemente bringen in komplizierte Verbindungen die Eigenschaften mit hinein, welche sie in einfachen Derivaten zeigen, werden aber dabei von den anderen mit

---

[1]) Siehe u. A. Zeitschrift f. physiol. Chemie **26**, 60. — [2]) Berl. Ber. **32**, 2130; Fischer und Windaus, ibid. **33**, 345.

im Molekül vorhandenen Elementen beeinflufst. Dafs hiermit jedoch nur ein vorläufiger Einblick erzielt ist, zeigt sich beim Scheitern jeden Versuches, den genannten Regeln eine quantitative Gestaltung zu geben, welche sich den Thatsachen rechnerisch anschliefst. Die Bildungswärme z. B. läfst sich nicht scharf aus Bindungswärmen additiv erhalten (S. 94), weil die Intensität der Bindung zweier Atome von den anderen mit vorhandenen beeinflufst wird. Diese Einflüsse lassen sich dann zwar gruppieren und unter bestimmte Gesichtspunkte bringen, aber wiederum nicht quantitativ im voraus feststellen; vielmehr sind auf diesem Gebiet nur annähernde Regelmäfsigkeiten hervorzuheben, die in vielen Fällen im Stiche lassen. Zu einem Rechenversuch würde z. B. der Einfluſs des Chlors auf die Stärke der chlorsubstituierten Essigsäuren einladen. Die Haftenergie des Chlors für negative Elektricität ist bekannt (S. 82), und mufs wohl berechenbar mit der durch dessen Eintreten erfolgten Zunahme der Bildung von negativen Ionen, d. i. mit dem Anwachsen der Dissociationskonstante bei den chlorsubstituierten Essigsäuren zusammenhängen. Dafs hierbei aber noch bis jetzt ganz verhüllte Faktoren zu berücksichtigen sind, zeigt u. a. die Thatsache, dafs Eintreten von Sauerstoff, der ziemlich allgemein einen sogen. negativen Einfluſs ausübt, also Säurecharakter veranlafst oder hebt, die Ameisensäure umgekehrt in die schwächere Kohlensäure überführt. Dieser also ebenfalls hier vorliegende Rest von nicht unter die zwei Hauptgesichtspunkte zu bringenden Thatsachen stellt sich wohl am klarsten heraus in denjenigen Fällen, in denen eine gewisse Atomgruppierung chemische Eigenschaften veranlafst, die aus den zusammenstellenden Atomen und deren gegenseitigen Beeinflussung sich nicht entfernt erwarten liefsen.

Zunächst sind in dieser Beziehung wohl diejenigen Fälle hervorzuheben, wo ein Element neue Valenzen zur Geltung bringt. Das am meisten bekannte Beispiel davon sind wohl die mit Kali vergleichbaren Ammoniumbasen, wie z. B. das Tetramethylammoniumhydroxyd, $(H_3C)_4NOH$, wo der Stickstoff mit einer vierten und fünften Valenz in Wirkung tritt. Die Vergleichbarkeit mit Kali, welche sich auf den stark positiven Charakter des

Radikals $(H_3C)_4N$ zurückführen läfst, wäre hier allerdings durch den positiven Einfluſs der wasserstoffreichen Methylgruppen zu deuten und ähnliches lieſse sich anführen zur Erklärung derselben Verhältnisse bei den entsprechenden Derivaten von Arsen und Phosphor, während unter diesen Gesichtspunkt auch noch die Sulfoniumbasen, wie Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(H_3C)_3SOH$, zu bringen wären.

Dieser Erklärungsversuch scheitert jedoch z. B. beim Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2JOH$, ebenfalls eine starke Base, worin zwar ebenfalls neue, von Jod ausgehende Valenzen eine Rolle spielen; dieselben sind aber hier an Phenyl gebunden, das sonst immer einen negativen Einfluſs ausübt und so bleibt, um mit dem Entdecker Viktor Meyer[1]) zu sprechen, die Thatsache erstaunlich:

1. daſs Jod sich als basenbildendes Element erweist;
2. daſs eine Verbindung, welche nur aus Hydroxyl und den sonst negativ wirkenden Radikalen Jod und Phenyl besteht, die Eigenschaften einer alkalischen Base besitzt;
3. daſs das Phenyl, welches beim Stickstoff und Schwefel an der Bildung der „Ammonium"- und „Sulfonium"-Basen nicht teilnimmt, vorzugsweise befähigt erscheint, Jodoniumbasen zu erzeugen;
4. daſs die neuen Verbindungen die gröſste Ähnlichkeit mit den Abkömmlingen gewisser schwerer Metalle, zumal des Thalliums, zeigen.

Aber auch ohne daſs neue Valenzen zur Geltung kommen, zeigen gewisse Atomgruppierungen ganz auffällige, unerwartete chemische Eigenschaften. Man denke nur an die von Demole aufgefundene leichte Oxydationsfähigkeit des unsymmetrischen Dibromäthylens, H_2CCBr_2, und seiner Analogen, welche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermögen, im erwähnten Fall unter Bildung von Bromacetylbromid, $H_2CBrCOBr$. Man denke schlieſslich an das Aufsehen, welches Viktor Meyers Entdeckung des Thiophens, C_4H_4S, veranlaſste, und die Thatsache,

[1]) Berl. Ber. 25, 506.

daſs Ersatz von der Gruppe C_2H_2 durch Schwefel in Benzol dessen Eigenschaften so wenig ändert, daſs die Darstellung und Eigenschaften der Thiophenderivate zum Teil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate sind.

Ausgehend, im Anfang dieser Arbeit, von den einfachen, sich den physikalischen Grundsätzen anschlieſsenden chemischen Gleichgewichtserscheinungen, sind wir also hier am Schlusse des Werkes angelangt bei den geheimnisvollen Verhältnissen, wo nur der wundervolle Instinkt des Chemikers den Weg zu finden weiſs.

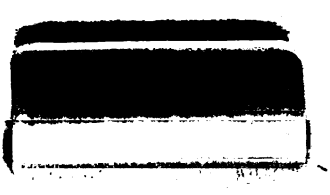
REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

OCT 30 1914
SEP 10 1915
JUL 9 1917
DEC 5 1917
LIBRARY USE
LIBRARY USE
FEB 25 1954

30m-6,'14

YC 91566

79293
QD 453
H65
v.3